

Halbkontinuierliche Iod-Transfer- Emulsionspolymerisation von Vinylidenfluorid

—

Von der Prozessoptimierung und dem kinetischen Verständnis
bis hin zur Synthese von Kern/Schale-Partikeln

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Florian Brandl, M. Sc.

aus Höxter

Genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2019

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission:

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen

Betreuerin:

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter:

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

*Die besten Dinge im Leben sind nicht die,
die man für Geld bekommt.*

— Albert Einstein

Für Finja

DANKSAGUNG

Ich danke Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe im Institut für Technische Chemie meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, für die vielfältige Unterstützung und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen. Ich möchte mich besonders für die Gelegenheit bedanken meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen zu vorstellen zu dürfen.

Ich danke Diethelm Johannsmann für die freundliche Übernahme des Koreferats und -TBA- für den Vorsitz der Prüfungskommission bei meiner mündlichen Doktorprüfung.

Dr. Andreas Thünemann (BAM) danke ich für die Zusammenarbeit bei der Charakterisierung der Kern/Schale-Partikel und das bereitwillige Teilen seines Wissens auf dem Bereich Nanopartikel.

Dr. Harald Kapsar und der 3M/ Dyneon GmbH danke ich für die Bereitstellung von Chemikalien und den hilfreichen Wissensaustausch für ein besseres Verständnis der Emulsionspolymerisationen von Fluormonomeren.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen. Peggy Knospe vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik danke für die TEM-Messungen. Dr. Jörg Adams aus dem Institut für Physikalische Chemie möchte ich für die XRD-Messungen danken.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Marco Drache neben der Entwicklung der Simulation und den unzähligen fachlichen Diskussionen auch für die beratenden und aufmunternden Worte in allen Lebenslagen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen im Gebäude C8, insbesondere den Kollegen aus dem Institut für Technische Chemie, danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen schönen Stunden bei diversen Kaffeerunden und Grillabenden, die im Winter auch gerne an der legendären Eisbar stattfanden.

Ein großer Dank gebührt meinen Freunden für die vielen schönen Stunden außerhalb der Universität. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Felix, der nicht nur der beste Bürokollege ist, sondern auch ein wahrer Freund der immer mit anpackt, wenn Hilfe benötigt wird. Patrick danke ich für die wertvolle Übernahme der Aufgabe mich an mein Leben jenseits des Studiums und der Universität zu erinnern.

Ein besonderer Dank gilt Lea, die nach einer stressigen Prüfungswoche meine Arbeit am Wochenende mit viel Sorgfalt und Muße Korrektur gelesen hat.

Meinen Eltern und meinem Bruder Tobias, danke ich für die Unterstützung und den großen Rückhalt während meines Studiums.

Der größte Dank gilt vor allem dir Katrin, der wichtigste Mensch in meinem Leben: Danke, dass du immer für mich da warst. Danke, dass es dich gibt. Danke, dass du an meiner Seite bist. Danke, dass du mich nie im Stich gelassen hast. Danke für deine Güte, Herzlichkeit, Wärme und Geduld die du mit mir während dieser Zeit hattest – und vor allem: Danke, dass du mir Finja, unsere wundervolle Tochter geschenkt hast.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung.....	I
Inhaltsverzeichnis	III
Zusammenfassung.....	V
1 Einleitung und Zielstellung.....	- 1 -
2 Grundlagen und Stand der Technik	- 5 -
2.1 Radikalische Polymerisation	- 5 -
2.2 Iod-Transfer Polymerisation	- 7 -
2.3 Polymerisation in Emulsion	- 11 -
2.4 Kern/Schale-Partikel	- 15 -
2.5 Begünstigung der Ausbildung der β kristallinen Phase in PVDF	- 19 -
2.6 Kinetische Monte Carlo Simulation	- 20 -
3 Experimentelle Methoden	- 21 -
3.1 Chemikalien	- 21 -
3.2 Charakterisierungsmethoden	- 21 -
3.2.1 GPC	- 21 -
3.2.2 DLS	- 22 -
3.2.3 NMR.....	- 22 -
3.2.4 IR-Spektrometer	- 22 -
3.2.5 DSC	- 22 -
3.2.5 FESEM	- 23 -
3.2.6 XRD	- 23 -
3.2.7 TEM	- 23 -
3.2.8 SAXS.....	- 23 -

3.4 Durchführung der Experimente.....	- 24 -
3.4.1 Reaktor für die halbkontinuierliche VDF Emulsionspolymerisation.....	- 24 -
3.4.2 Durchführung einer VDF-Emulsionspolymerisation	- 28 -
3.4.3 Polymerisationsstrategie zum Aufbau von Kern/Schale-Polymerpartikeln.....	- 29 -
4 Ergebnisse und Diskussion	- 30 -
4.1 Halbkontinuierliche ITP von VDF.....	- 30 -
4.1.1 Weiterentwicklung der Reaktoranlage zur Herstellung stabiler homogener Emulsionen	- 30 -
4.1.2 Verbesserung der Molmassenkontrolle mittels ITP für die VDF Polymerisation ...	- 43 -
4.2 RITP zur Molmassenkontrolle in der Polymerisation von VDF.....	- 58 -
4.3 Kinetische Monte Carlo Simulation der Transferreaktionen in der ITP von VDF	- 62 -
4.3.1 Darstellung des Simulationsprogramms.....	- 62 -
4.3.2 Bereitstellung der experimentellen Daten für die Simulation.....	- 67 -
4.3.3 Anpassung der Simulation an die experimentelle Basis	- 71 -
4.3.4 Diskussion der mittels kMC bestimmten Transferkonstanten	- 76 -
4.3.5 Weiterentwicklung der Polymerisationsstrategie auf Grundlage der Erkenntnisse aus der kMC Simulation	- 79 -
4.4 Poly(meth)acrylat–PVDF Kern/Schale-Partikel	- 84 -
4.4.1 Analyse der Größe und Struktur der Kern/Schale-Partikel.....	- 88 -
4.4.2 Kristallstruktur der PVDF-Hülle.....	- 101 -
5 Fazit.....	- 106 -
6 Verzeichnisse	- 107 -
6.1 Wissenschaftliche Publikationen und Tagungsbeiträge	- 107 -
6.2 Abkürzungsverzeichnis	- 108 -
6.3 Literatur	- 112 -

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von einem zuvor eigens für die halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation von Vinylidenfluorid entwickelten Reaktoranlage wurde die Rührer/Strömungsbrecher-Kombination optimiert, sodass der Monomereintrag ins System erheblich gesteigert werden konnte. Zudem sind stabile Emulsionen mit höheren Feststoffgehalten zugänglich. Die halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation von VDF wurde im Temperaturbereich von 60 bis 100 °C bei 10 bis 30 bar durchgeführt. Für die Iod-Transfer-Polymerisation (ITP) wurden unter Verwendung von $C_4F_8I_2$ als Kettentransferreagenz (CTA) Kombinationen von Initiator- und Emulgatorkonzentrationen ermittelt, die zu einem linearen Anstieg der Molmasse mit der umgesetzten Menge VDF führen. Durch kinetische Monte-Carlo Simulationen des degenerativen Kettentransfer-Prozesses konnte ein detailliertes Verständnis des zugrundeliegenden Transferprozesses erreicht werden. Mit Hilfe der Simulation war es so möglich die Kettenübertragungskonstanten für das ursprüngliche Kettentransferreagenz und die dominante kontrollierende CH_2-I Endgruppe zu bestimmen. Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurde eine Polymerisationsstrategie mit Variation des Druckes innerhalb einer Reaktion entwickelt, um eine Steigerung der Kontrolle durch die ITP bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten zu erzielen. In der für die Kontrolle wichtigen Aktivierungsphase des bifunktionellen CTA wurde der Reaktionsdruck niedrig (10 bar) gehalten, um das Kettenwachstum während der Einstellung des Aktivierungs-Deaktivierungsgleichgewichtes zu reduzieren. Durch eine anschließende Erhöhung des Druckes (30 bar) wird die Monomerkonzentration in den Partikeln erhöht und damit höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten erreicht. Zusätzlich konnte in der Reaktoranlage die *Reverse Iodine Transfer Polymerization* Technik, die auf der direkten Reaktion von Radikalen mit elementarem Iod basiert, erfolgreich für VDF angewendet werden.

Zur Steigerung des β -Phasenanteils im Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) wurde eine Synthesestrategie etabliert, die es erstmals erlaubte Kern/Schale-Partikel mit PVDF-Hülle zu synthetisieren. Die erfolgreiche Darstellung von Kern/Schale-Partikeln mit PVDF-Hülle und verschiedenen Poly(meth)acrylaten als Kernmaterial erfolgt in Emulsion ohne Aufarbeitung nach dem ersten Schritt, der Kernsynthese. Durch eine umfassende Charakterisierung der Partikel wurde gezeigt, dass der Kern aus einer Mischung des Kern- und Hüllenmaterials besteht, die Schale hingegen aus reinem PVDF. Für die Kern/Schale-Partikel konnte sowohl in Emulsion also auch im getrockneten Latex eine signifikante Steigerung des β -Phasenanteils im PVDF nachgewiesen werden.

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) ist ein thermoplastisches Fluorpolymer, das sich durch außerordentliche Eigenschaften auszeichnet. Hierzu zählen unter anderem eine hohe thermische Stabilität, chemische Inertheit, Beständigkeit gegenüber Säuren und geringe Entflammbarkeit. Weiterhin besitzt PVDF ferro-, piezo-, und pyroelektrische Eigenschaften. Das Spektrum der Kristallinität reicht von semikristallin bis hin zu vollständig amorphen Polymeren. In den kristallinen Bereichen kann PVDF in insgesamt fünf verschiedenen Phasen (α , β , γ , δ , ϵ) vorliegen. Von besonderem Interesse ist die β -Phase (all-trans Konformation). Mit dieser Phase sind besondere elektrische Eigenschaften assoziiert, die das Polymer für elektrische Anwendungen¹ (Sensoren, Schalter) interessant machen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften von PVDF und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten.²⁻⁵

Tabelle 1: Eigenschaften und damit verbundene Verwendungen von Fluorpolymeren²

Eigenschaft	Verwendung
hohe chemische, thermische und Oxidationsstabilität	Schutzlacke
geringe Oberflächenenergie	Schmiermittel (bspw. in Motoren)
elektrochemische Stabilität	Li-Batterien, Polyelektrolytmembranen
Isolierung (elektrisch)	Kabel, Draht
geringer Brechungsindex	Faseroptik, Lacke
Hohe Abweisung gegenüber Öl, Wasser und Schmutz	Schutz von Textilien, Leder, Holz, Papier, Metall, Stein, Glas
geringer Reibungskoeffizient	Dichtungen, O-Ringe, Automotive

Ein Grund für die Vielzahl an industriellen Anwendungen von PVDF und Fluorpolymeren allgemein ist nicht zuletzt auf die große Spanne an Anwendungstemperaturen zurückzuführen. Wie Abb. 1 zeigt, weist Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) einen Temperaturbereich von $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Neben den hohen Verwendungstemperaturen von bis zu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist es auch im niedrigen Temperaturbereich bis $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendbar. PVDF als teilfluoriertes Polymer ist im Vergleich zu

PTFE mit einem etwas eingeschränkteren Temperaturbereich von 170 °C den meisten anderen kommerziellen Polymeren überlegen.^{6,7}

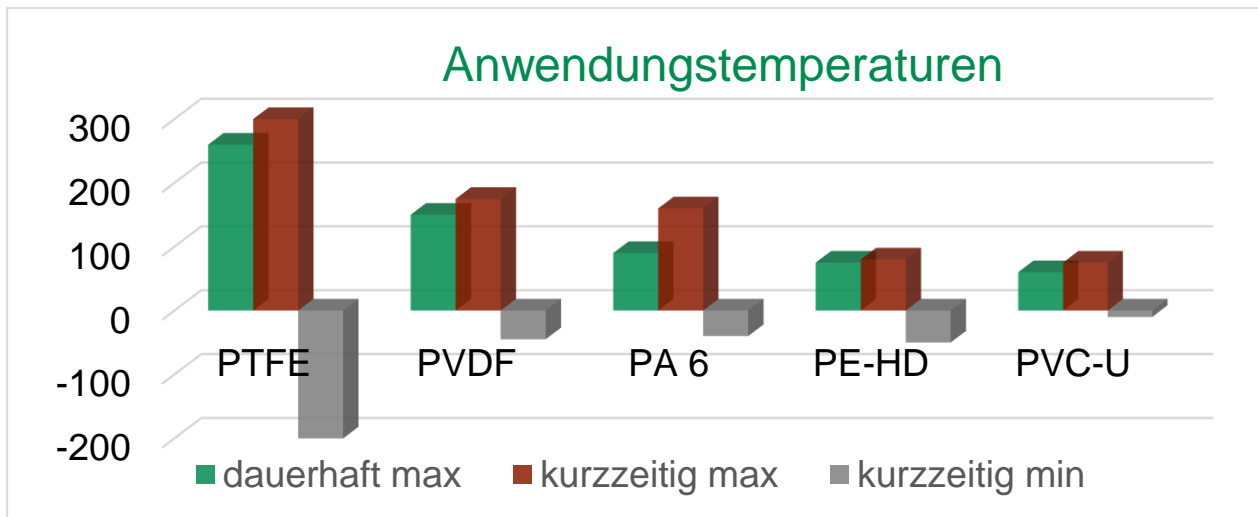


Abbildung 1: Anwendungstemperaturen verschiedener Polymere im Vergleich^{6,7}; grün: maximale Anwendungstemperatur bei dauerhafter Aussetzung, rot/grau: maximale/ minimale Anwendungstemperatur bei kurzfristiger Aussetzung; PA 6: Poly(amid) 6, PE-HD: Hart-Poly(ethylen), PVC-U: Hart-Poly(vinylchlorid)

Im Gesamtmarkt der Polymere sind Fluorpolymere mit einem Marktanteil von weniger als 5% als Spezialpolymere anzusehen. Der weltweite Verbrauch von Fluorpolymeren lag 2015 bei > 270000 Tonnen. Schätzungen zu Folge wird dieser bis 2022 auf > 405000 Tonnen steigen.⁸ PTFE besitzt mit einem Marktanteil von 52% den mit Abstand größten Anteil am Markt der Fluorpolymere. Mit 15% ist PVDF das am zweithäufigsten verwendete Fluorpolymer. Den restlichen Marktanteil von 33% teilen sich Fluorpolymere wie bspw. Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP) und Poly(vinylfluorid) (PVF).^{2,8}

Aus dem hohen Verbrauch von Fluorpolymeren und der ausgezeichneten Beständigkeit dieser resultiert jedoch das Problem der weiteren Behandlung nach der eigentlichen Verwendung (End of Lifetime). Die Deponierung stellt keine zufriedenstellende Lösung dar. In Anbetracht der hohen Energieaufwendungen für die Monomererzeugung von > 10000 kWh pro Tonne Tetrafluorethylen (TFE) wurde ein Weg des Recyclings gesucht. Ein vielversprechendes Konzept zum Recycling im

industriellen Maßstab stellt die *High-Temperature Conversion* (HTC bzw. HTCv2) dar.^{9–11} Bei Temperaturen von 500-800 °C soll durch Pyrolyse das Polymer gespalten werden und so Monomere wie TFE oder HFP erhalten werden. Diese können anschließend wieder in der Polymerisation eingesetzt. Seit 2015 betreibt 3M/Dyneon die erste Anlage dieser Art in Deutschland.

Die Polymerisation von VDF Homo- und Copolymer erfolgt industriell in Emulsion und in Suspension.¹² Einen Überblick über typische industrielle Polymerisationsbedingungen gibt Tabelle 2. Das Monomer VDF ist unter den Reaktionsbedingungen gasförmig. Daher wird während der Polymerisation in Emulsion und Suspension kontinuierlich Monomer zugeführt und die Reaktion findet Druck statt.

Tabelle 2: Übersicht der Polymerisationsbedingungen zur Herstellung von PVDF¹²

Bedingung	Emulsion	Suspension
Druck / bar	27-55	70-100
Temperatur / °C	60-125	20-60
Emulgator / ppm	fluoriert oder nicht fluoriert 400-3000	–/–
Dispergator / ppm	–/–	Cellulose / 500-4000
Initiator	organische Peroxide oder Persulfate	organische Peroxide oder Persulfate
Reaktionsprodukt	Stabile wässrige Emulsion	Suspension / Slurry
Partikelradius / nm	50-200	1500-10000

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Emulsionspolymerisation von VDF im Litermaßstab im halbkontinuierlichen Betrieb betrachtet. Ziel ist durch die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus, insbesondere des Rührers stabile Emulsionen mit hohen Feststoffgehalten zu generieren. Zudem sollen unter Verwendung der Technik der Iod-Transfer Polymerisation (ITP) Reaktionsbedingungen definiert werden, die hohe Feststoffgehalte bei gleichzeitig sehr guter Kontrolle der Molmassenverteilungen ermöglichen. Die Molmassenkontrolle ist an geringen Dispersitäten und dem linearen Anstieg der Molmasse zu erkennen. Darüber hinaus sollen zur

weiteren Verbesserung der Reaktionsführung hinsichtlich der Molmassenkontrolle und für ein besseres Verständnis des reversiblen Deaktivierungs-Übertragungsmechanismus in der ITP von VDF Monte Carlo Simulationen durchgeführt werden. Außerdem soll die Emulsionspolymerisation zur direkten Herstellung von Kompositpartikeln genutzt werden, wobei PVDF als Hüllenmaterial dienen soll.

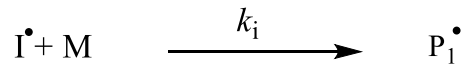
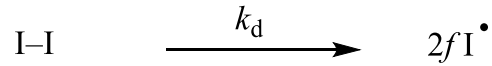
2 GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK

2.1 Radikalische Polymerisation

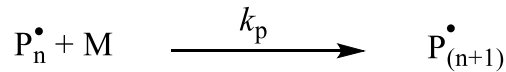
Zu den wichtigsten Reaktionen in der radikalischen Polymerisation zählen neben Initiierung, Wachstum und Terminierung auch Transferreaktionen. Das Reaktionsschema ist in Abb. 2 dargestellt. Die Initiierung wird in zwei Schritte unterteilt den Initiatorzerfall und den Kettenstart. Die Radikalbildung durch den Zerfall des Initiators wird durch den Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k_d beschrieben. In der Kettenstartreaktion lagert das Initiatorradikal I^\cdot ein Monomermolekül mit dem Additionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_i an und bildet somit ein Makroradikal P_1^\cdot der Kettenlänge eins. Im Wachstumsschritt werden Schritt für Schritt weitere Monomermoleküle angelagert und die Kette wächst jeweils um eine Einheit. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p wird in der Regel als unabhängig von der Kettenlänge angesehen. Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt durch die Terminierung. Dabei wird zwischen der Kombination und der Disproportionierung unterschieden. Bei der Terminierung durch Kombination ($k_{t,c}$) entsteht, durch die Reaktion zweier Makroradikale, eine tote Polymerkette, deren Länge additiv aus den Längen der Makroradikale resultiert. Bei der Disproportionierung ($k_{t,d}$) wird ein Wasserstoffatom von einem Makroradikal auf ein zweites übertragen, sodass zwei tote Polymerketten entstehen, wovon die eine Kette eine Doppelbindung besitzt.^{13,14}

Durch Transferreaktionen wird die Radikalfunktionalität von einem Makromolekül auf eine andere Spezies übertragen werden. Das Auftreten dieser Übertragungen ist an die Reaktionsbedingung sowie die eingesetzten Reagenzien gekoppelt. Durch Transferreaktionen werden die Polymereigenschaften beeinflusst. Der im unteren Teil von Abb. 2 gezeigte Transfer zum Monomer oder zum Lösungsmittel führt zu einer Verringerung der Molmasse und wird durch die Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr, mon}$ bzw. $k_{tr, sol}$ beschrieben. Durch den Transfer zum Monomer entsteht neben einer toten Polymerkette eine wachsende Kette der Kettenlänge eins. Beim Transfer zum Lösungsmittel entsteht dahingegen neben dem toten Polymer ein Lösungsmittelradikal S^\cdot . Aus diesem Radikal wird durch die Anlagerung eines Monomermoleküls mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{i, sol}$ eine neue wachsende Kette generiert.

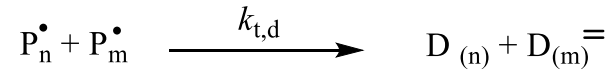
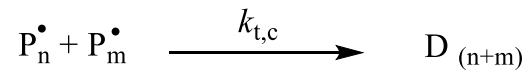
Initiierung



Wachstum

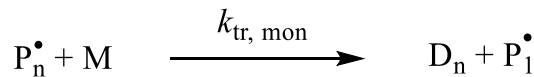


Terminierung



Transfer

zum Monomer



zum Lösungsmittel

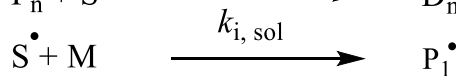
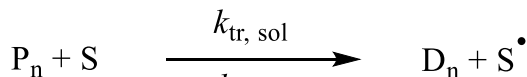


Abbildung 2: Grundlegende Reaktionen der freien radikalischen Polymerisation¹⁵

Zudem können Transferreaktionen auftreten, die zu Verzweigungen im Polymer führen.^{16–18} Diese werden in Langkettenverzweigungen (engl. long chain branching; LCB) und in Kurzkettenverzweigungen (engl. short chain branching; SCB) unterschieden. SCB entstehen durch einen intramolekularen Wasserstofftransfer, der als Backbiting bekannt ist.^{19,20} LCB resultieren bei der Übertragung der Radikalfunktionalität von einem endständigen Makroradikal auf eine tote Polymerkette.²¹ In beiden Fällen werden so genannte Mid-Chain Radikale (MCR) generiert. Die MCR sind im Fall des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Monomers VDF sekundäre Radikale. Diese weisen eine höhere Radikalstabilität auf als die endständigen Radikale. Die Addition einer

Monomereinheit an ein MCR verläuft daher deutlich langsamer, als die Anlagerung an ein endständiges Radikal.^{22–25}

Bei asymmetrisch substituiereten Monomeren, zu denen auch VDF zählt, können außerdem Defektstrukturen durch die Anlagerung des Monomers in unterschiedlichen Lageorientierungen auftreten. So kann bei der Polymerisation von Vinylidenfluorid neben dem regulären Wachstum, das einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung ($-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\cdot$) entspricht, durch eine Kopf-Kopf-Verknüpfung ($-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\cdot$) ein Defekt ausgebildet werden. Dies führt zu einem Makroradikal mit der Radikalfunktionalität am protonierten Kohlenstoffatom der VDF-Einheit. Dieses Radikal ist deutlich weniger reaktiv, als das im regulären Wachstum reagierende Radikal mit der Radikalfunktionalität am fluorierten Kohlenstoffatom. Durch eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung ($-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\cdot$) wird der Defekt umgekehrt und somit das reaktiver Radikale wieder der Reaktion zugeführt. Eine Schwanz-Kopf-Verknüpfung ($-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\cdot$) resultiert aus dem fortlaufenden Wachstum des weniger reaktiven Radikals.^{26,27}

2.2 Iod-Transfer Polymerisation

Die so genannte kontrolliert radikalische Polymerisation (CRP) bzw. nach IUPAC „reversible deactivation radical polymerization“ (RDRP)²⁸ stellt eine Kombination der Vorzüge der freien radikalischen Polymerisation (FRP) und der ionischen Polymerisation dar. Zu den bedeutendsten Vertretern dieser Polymerisationstechnik zählen RAFT²⁹ (Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer), ATRP³⁰ (Atom Transfer Radical Polymerization) und NMP³¹ (Nitroxide-mediated Polymerization). Charakteristisch für die CRP ist die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den aktiven und schlafenden/inaktiven Spezies (s. Abb. 3). Dieses wird durch die Zugabe eines Kettentransferreagens (CTA) erreicht, das durch eine Reaktion mit dem aktiven Zentrum durch reversible Terminierung oder Transfer die inaktive Spezies generiert. Die Kontrolle der Polymerisation durch eine Technik der CRP ist erkennbar an einem linearen Anstieg der zahlenmittlere Molmasse mit dem Umsatz und Molmassenverteilungen mit einer geringen Dispersität.³²

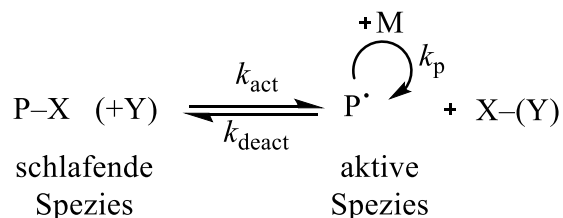
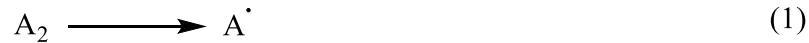


Abbildung 3: Allgemeiner Mechanismus der reversiblen Deaktivierung einer kontrolliert radikalischen Polymerisation³³

Bei der Polymerisation von VDF kommt es zur Bildung von sehr stabilen primären Radikalen. Daher wird in der Regel auf die ITP zugegriffen, um PVDF mit geringen Dispersitäten zu synthetisieren.⁴ Diese spezielle Form der Polymerisationskontrolle wurde 1988 von Tatemoto^{34–37} patentiert und folgt, wie die RAFT Technik, dem Mechanismus eines degenerativen Transfers. Als CTA werden meist Alkyljodide verwendet.^{38,39}

Wie in der freien radikalischen Polymerisation werden durch den Initiatorzerfall Radikale generiert (Abb. 4, Gleichung 1), die durch die Anlagerung von Monomer Makroradikale bilden (Abb. 4, Gleichung 2). Neben der Wachstums- und Terminierungsreaktion können die Makroradikale durch die Reaktion mit dem CTA reversibel deaktiviert werden. Das erste Gleichgewicht (Abb. 4, Gleichung 3) beschreibt die Umwandlung des initialen CTA I-X mit einem Radikal der Kettenlänge n. Das Radikal X[•] initiiert eine neue Kette, was zu einem Polymerradikal führt. Dieser Prozess wird allgemein auch als Vorgleichgewicht bezeichnet. Das Hauptgleichgewicht, indem die Iod-Endgruppe von einem Makroradikal der Kettenlänge m auf ein weiteres Makroradikal der Kettenlänge n übertragen wird, wird durch Gleichung 6 in Abb. 4 beschrieben.^{32,33,41}

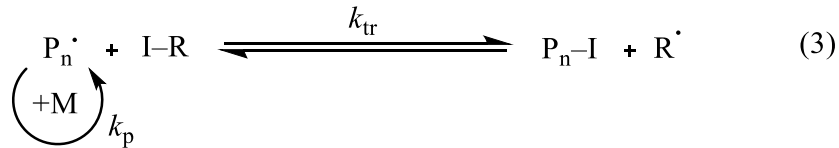
Zerfall des Initiators (A₂):



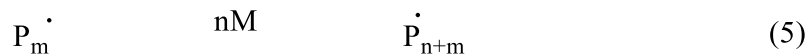
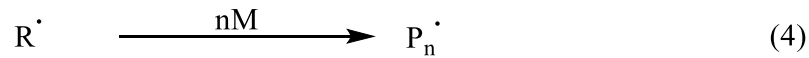
Initiierung:



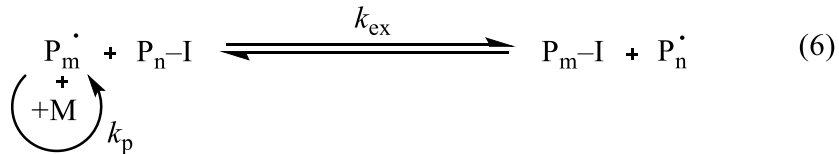
Kettentransfer:



Kettenwachstum:



**Gleichgewicht zwischen wachsenden und schlafenden Spezies:
(degenerativer Transfer)**



Terminierung:

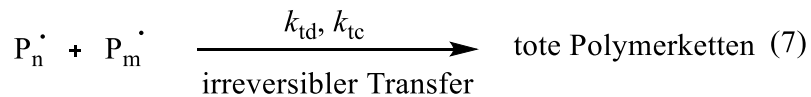


Abbildung 4: Elementarreaktionen der ITP (Degenerativer Transfer⁴⁰) mit Alkyljodiden⁴¹

Durch das in Kapitel 2.1 diskutierte Auftreten von Defekten bei der Polymerisation von VDF sind in der ITP unterschiedliche Iod-Endgruppen (-CH₂-I und -CF₂-I) zugänglich.³² Dadurch ergeben sich die in Abb. 5 dargestellten Reaktionsmöglichkeiten im Hauptgleichgewicht. Die Reinitiiierung der -CH₂-I Endgruppen ist deutlich langsamer, als die der -CF₂-I. Dies führt mit fortschreitender Polymerisation zu einer Akkumulation der Ketten mit CH₂-I Endgruppen.^{33,42}

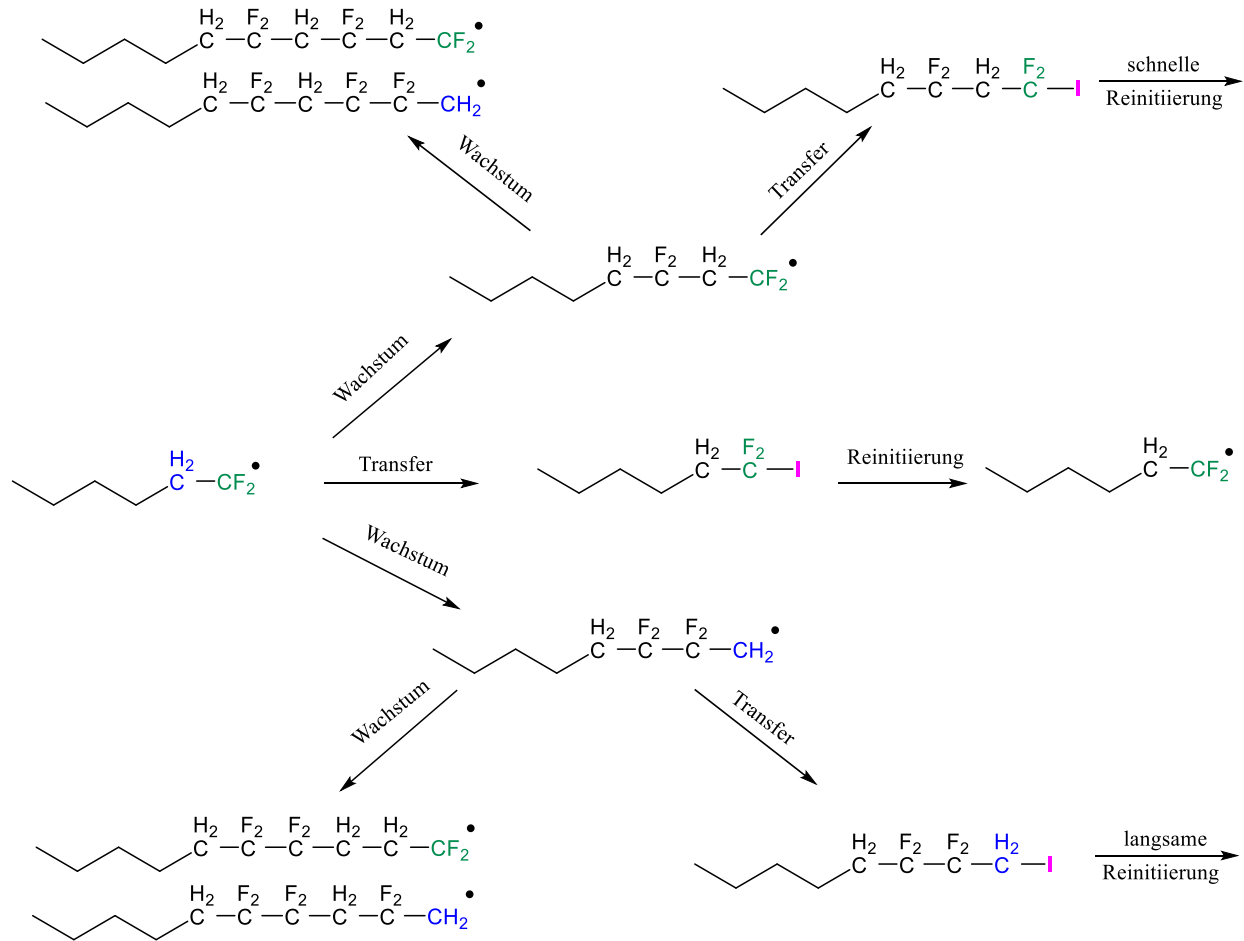
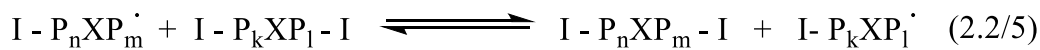
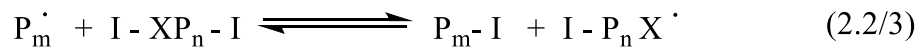
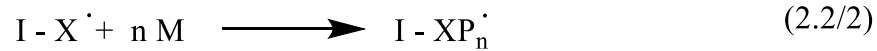
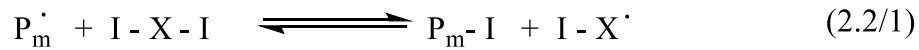


Abbildung 5: Mögliche Reaktionswege während der ITP von VDF im Hauptgleichgewicht unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Endgruppen bzw. Radikale

Wird ein bifunktionelles CTA mit zwei Iod-Endgruppen (bspw. I-C₄F₈-I = I-X-I) verwendet, wird das Reaktionsschema komplexer.⁴³ Ein Ausschnitt aller Reaktionen wird in den Reaktionsgleichungen (2.2/1) bis (2.2/5) gezeigt. Zunächst geht nur ein I-Atom eine Transferreaktion ein, was zur Spezies I-X• führt, an die wiederum Monomer addiert werden kann. Nach einem weiteren Transferschritt mit einem I-Atom wird ein gemischtes Intermediat der Form I-XP_n-I gebildet. Im nächsten Schritt wird das zweite I-Atom des anfänglichen CTA aktiviert, wie die Reaktionsgleichungen (2.2/1) und (2.2/3) zeigen. Durch Transfer wird zunächst die aktive Spezies I-P_nX• gebildet, die durch Monomer-Addition zu einer Spezies mit zwei Polymersegmenten

(I-P_nX-P_k•) wird. Abschließend liegt das Hauptgleichgewicht (Reaktionsgleichung (2.2/5)) mit Spezies, die zwei Polymersegmente beinhalten, vor.



Eine eindeutige Differenzierung zwischen Vor- und Hauptgleichgewicht ist nicht mehr möglich. Dies wird durch das Intermediat I-XP_n-I mit einem I-Atom direkt am fluorierten Grundkörper X des initialen CTA und einem weiterem I-Atom an einem Polymersegment deutlich. I-XP_n-I kann daher zwei verschiedene Transferreaktionen eingehen. Die Reaktionsgleichungen (2.2/1) bis (2.2/5) stellen nur einen kleinen Ausschnitt der möglichen Transferreaktionen dar. Alle möglichen Transferreaktionen sind im kompletten Reaktionsschema für eine Reaktion mit bifunktionellen CTA im Anhang dargestellt.

2.3 Polymerisation in Emulsion

Neben der Suspensionspolymerisation ist die Polymerisation in Emulsion der industriell bedeutendste Polymerisationsprozess.⁴⁴ Ein Vorteil der Polymerisation in heterogener Phase liegt in der guten Wärmeabfuhr über das Dispergiermedium Wasser, die eine Überhitzung bei der exothermen radikalischen Polymerisation verhindert. Außerdem liegt die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich höher als bei vergleichbaren Bulk-Systemen. Durch die Separation der Radikale sind zudem deutlich größere Molmassen zugänglich. Das Produkt, ein wasserbasierter, umweltfreundlicher Latex, ist durch nahezu vollständigen Umsatz weitestgehend monomerfrei.¹⁵

Im einfachsten Fall sind für die Polymerisation in Emulsion Wasser als Dispergiermedium, ein in Wasser schwerlösliches Monomer, ein wasserlöslicher Initiator und ein Emulgator notwendig. Am

Ende der Reaktion liegt eine Polymerdispersion vor, die auch Latex genannt wird. Die Partikeldurchmesser liegen typischerweise im nm- bis μm -Bereich. Direkte Verwendung findet der Latex beispielsweise in Lacken, Adhäsiven oder Bindemitteln. Alternativ kann das Polymer für weitere Anwendungen extrahiert werden.^{45,46}

Die Radikalbildung erfolgt ausgehend von einem wasserlöslichen Initiator. Dabei kann die Initiierung über eine Redox-Reaktion, thermisch, durch Elektronen- oder γ -Strahlung erfolgen. Bei Reaktionen, die bei Temperaturen oberhalb von 50 °C stattfinden, wird meist ein thermisch zerfallender Initiator zurückgegriffen, wie es Azoverbindungen oder Persulfate sind. Liegt die Reaktionstemperatur unterhalb von 50 °C, wird typischerweise ein Redox-System, wie Eisen(II), verwendet.¹⁵

Der Emulgator bestimmt die Art der Stabilisierung; Elektrosterisch, sterisch und elektrostatisch. Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf der Abstoßung der geladenen Oberflächen der verwendeten kationischen oder anionischen Tenside. Die sterische Stabilisierung besitzt als Triebkraft die entropische Abstoßung zwischen den Polymerknäulen. Bei der elektrosterischen Stabilisierung werden Polyelektrolyte verwendet. Dieser Stabilisierungsmechanismus stellt eine Kombination der sterischen und elektrostatischen Stabilisierung dar.¹⁵

Zu den wichtigsten Bestandteilen einer Emulsionsrezeptur gehören häufig weitere Zuschlagsstoffe, wie pH-Puffer, Kettentransferreagenzien, UV-Absorber, Pigmente und Füllstoffe. Diese werden verwendet, um die Eigenschaften des entstehenden Latex bzw. Polymers gezielt zu modifizieren.

Für den Prozess der Teilchenbildung sind drei Arten der Nukleierung etabliert; Die mizellare, die homogene und die koagulative Nukleierung. Bei der mizellaren oder auch heterogenen Nukleierung wird davon ausgegangen, dass weit oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) genügend Mizellen in der wässrigen Phase entstanden sind. Die Zahl der Mizellen liegt in Bereichen von 10^{18} - 10^{21} mL^{-1} . Ein Radikal tritt aus der wässrigen Phase in eine mit Monomer gequollene Mizelle ein und setzt dort sein Wachstum fort. Bei der homogenen Nukleierung liegen keine Mizellen vor. Das Makroradikal wächst unter der Stabilisierung von Emulgatormolekülen in der wässrigen Phase bis seine Grenzlöslichkeit erreicht ist und die Bildung des Partikels stattfindet. Die von Gilbert¹⁵ beschriebene koagulative Nukleierung ist eine Kombination der vorangegangenen Mechanismen. Die zu Beginn der Reaktion sehr kleinen

Partikel besitzen eine zu geringe Oberflächenladung (DLVO-Theorie) und sind dementsprechend instabil. Koagulieren diese miteinander, entstehen größere, stabile Teilchen.^{47,48}

Im Satzbetrieb stellt die zuvor diskutierte Nuklierung die erste Phase der Emulsionspolymerisation dar. Im Falle der mizellaren Nuklierung liegen zu Beginn der Reaktion 10^{19} - 10^{21} Mizellen pro Liter vor, wobei aus 100 bis 1000 Mizellen durch den Oligomer-Radikaleintritt während der Reaktion ein Partikel wird. Durch den Radikaleintritt startet das Wachstum in den Partikeln. Die für dieses Intervall typische Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit resultiert aus der steigenden Zahl der Partikel. Charakteristisch für die zweite Phase ist das Partikelwachstums bei konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit. Durch die Monomertröpfchen wird in diesem Intervall eine stetige Monomerversorgung der Partikel sichergestellt. Damit garantiert werden kann, dass die Partikel den Hauptreaktionsort der Polymerisation bilden und nicht die Monomer-Tröpfchen, ist die Zahl der Mizellen deutlich größer als die Zahl der Monomer-Tröpfchen (10^{12} - 10^{14}). In der dritten Phase liegen keine Monomertröpfchen mehr vor, sodass es zu einer Monomerverarmung in den Partikeln kommt. Folgerichtig sinkt in diesem Intervall die Polymerisationsgeschwindigkeit.^{15, 45,49,50}

Im Vergleich zur Polymerisation in Masse oder in Lösung sind bei der Emulsionspolymerisation Transportvorgänge zwischen und Reaktion in den unterschiedlichen Phasen zu berücksichtigen. In der Wachstumsphase der Partikel sind der Transport der Monomere und freien Radikale zu den wachsenden Partikeln und die Öl-Wasser-Grenzfläche als Schlüsselfaktoren der Emulsion zu betrachten. Durch die Anlagerung von Monomermolekülen an das wasserlösliche Initiatorfragment wird dieses zunehmend hydrophober und somit die Triebkraft für den Radikaleintritt in eine Mizelle oder ein Partikel erhöht.^{45,47}

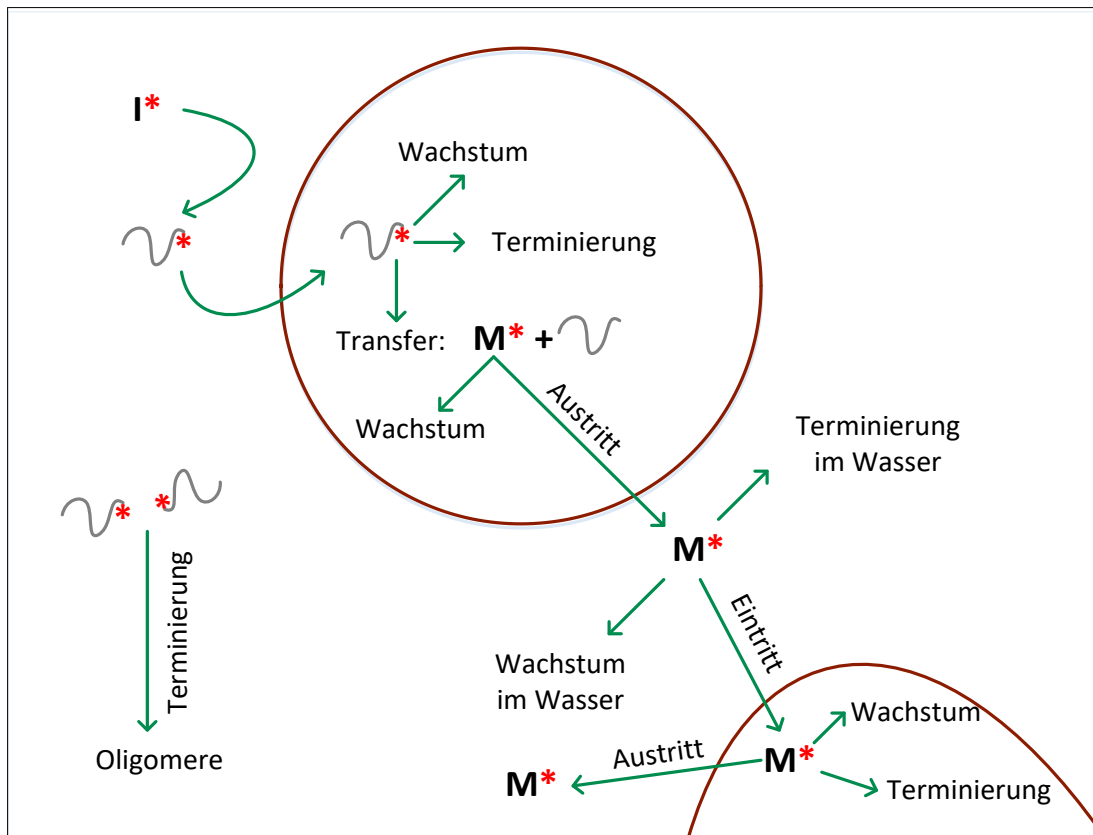


Abbildung 6: Übersicht über die Möglichkeiten eines Radikals der freien radikalischen Polymerisation in Emulsion in Intervall II; Stern: Radikalfunktionalitäten, dunkelrot abgegrenzte Bereiche: Partikel, Schlange: Oligomere, I*: Initiator-Radikal, M*: Monomer mit Radikalfunktionalität.

Ist der Eintritt eines Oligomer-Radikals in ein Partikel erfolgt, kann es durch die Addition von Monomeren wachsen, terminieren soweit ein weiteres Radikal im Partikel vorliegt oder durch den Transfer der Radikalfunktionalität auf ein Monomermolekül ein mobiles Radikal erzeugen. Dieses kann das Partikel verlassen oder im Partikel wachsen. Findet ein Radikalausritt statt, stehen dem Radikal in der wässrigen Phase folgende Reaktionsmöglichkeiten zur Verfügung: Die Monomeraddition, die Terminierung oder der Wiedereintritt in ein Partikel. Durch Terminierungsreaktionen in der wässrigen Phase entstehen Oligomere als Nebenprodukte. Eine schematische Zusammenfassung der Reaktionsmöglichkeiten und Transportvorgänge von Radikalen in der Emulsion während der Partikelwachstumsphase ist in Abb. 6 dargestellt.^{45,47}

2.4 Kern/Schale-Partikel

Als Kern/Schale-Partikel werden Komposit-Materialien, die aus mindestens zwei verschiedenen Materialien bestehen, bezeichnet. Ein Material bildet den Kern (Kerne) und das andere Material fungiert als Hüllenmaterial. Der ideale Aufbau der gewünschten Struktur ist in Abb. 7, a) schematisch dargestellt. Neben dem allgemeinen Verständnis vom Aufbau eines Kern/Schale-Partikels gibt es weitere Anordnungen von Kern und Schale. Diese sind in Abb. 7 b) bis f) dargestellt.

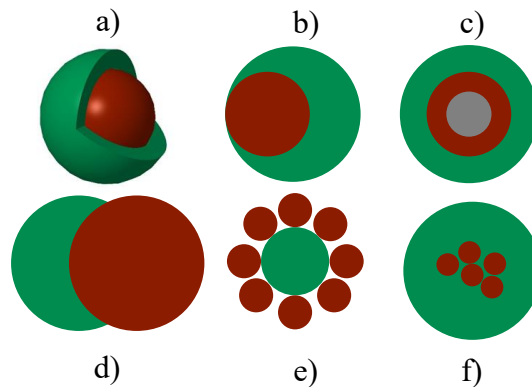


Abbildung 7: Übersicht über verschiedene Typen von Kern/Schale-Partikeln: a) Kern/Schale b) Mond c) Kern/Schale/Multischale d) Schneemann e) Himbeere f) mehrere Kerne

Zum Aufbau der vorgestellten Kern/Schale-Partikel (CSP) kommen Polymerisationstechniken wie Emulsion, Suspension oder Fällungspolymerisation zum Einsatz. Einen Überblick über die verschieden etablierten Methoden⁵¹ zum Aufbau von Kern/Schale-Partikeln durch Polymerisation gibt Abbildung 15.

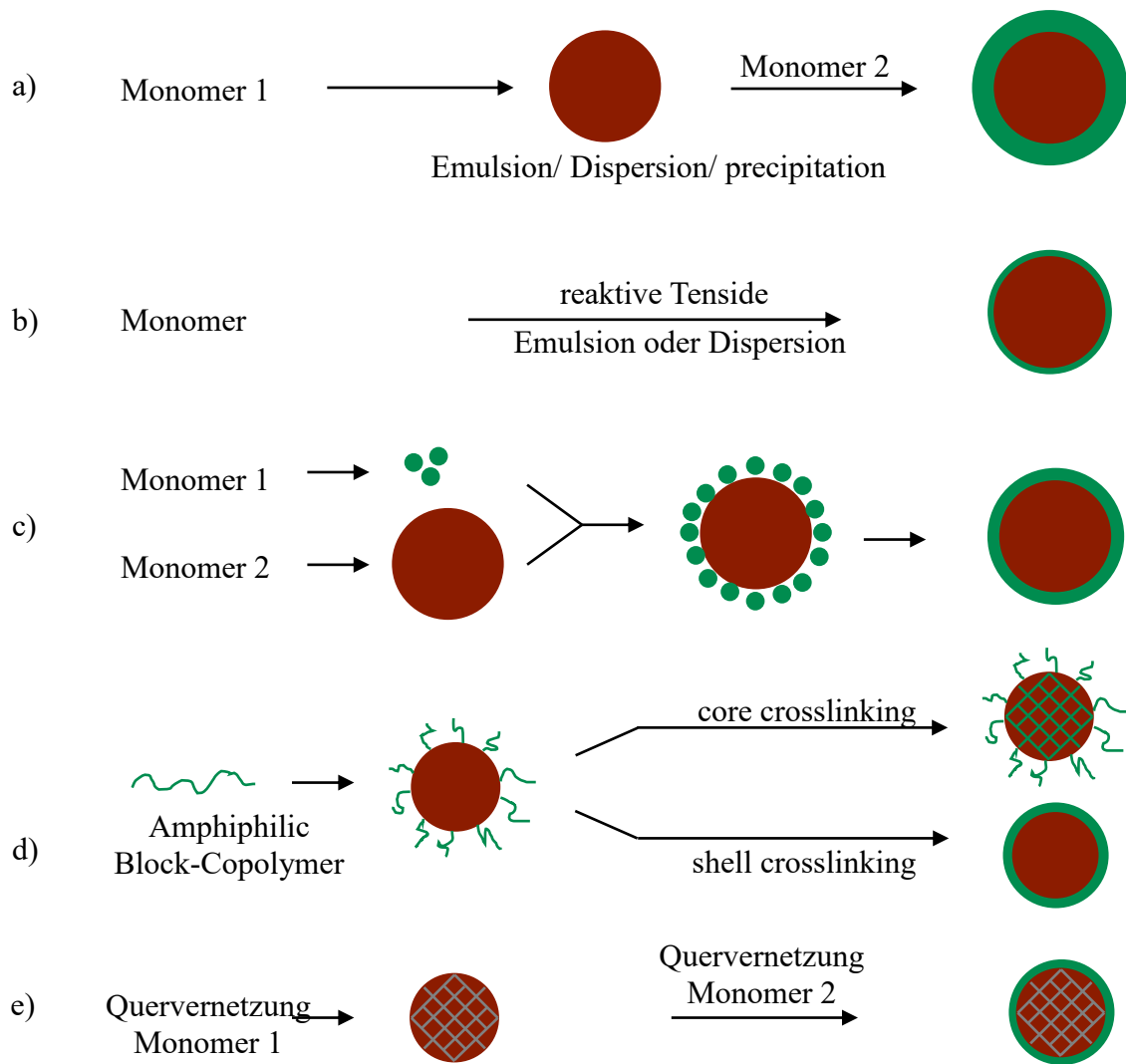


Abbildung 8: Überblick über etablierte Methoden zur Herstellung von Kern/Schale-Polymeren⁵¹. In der vorliegenden Arbeit wurde Variante a) in Emulsion angewendet.

Methode a) stellt eine zweistufige Polymerisationsroute dar. Im ersten Schritt wird der Kern polymerisiert und in einem zweiten Schritt die Hülle. Beide Schritte können in einem Reaktor direkt aufeinander folgend durchgeführt werden oder separat. Für Methode b) kommen reaktive Tenside in Emulsion oder Suspension zum Einsatz. Die Tenside bilden hierbei Copolymere mit dem Monomer und führen zu einer dünnen Hülle um den Kern. Eine stufenweise Hetero-

koagulation von kleineren kationischen Polymerpartikeln mit größeren anionischen Polymerpartikeln gefolgt von einer Temperaturbehandlung mit $T < T_g$ beschreibt Methode c). Ist es Ziel mit Blockcopolymeren eine Kern/Schale-Struktur aufzubauen, liefert Methode d) mit anschließender Quervernetzung eine mögliche Strategie. Eine weitere Methode stellt Methode e) dar. Hierbei werden Kern/Schale-Strukturen über quervernetzte Kerne und Hüllen durch Fällungspolymerisation aufgebaut.

Aufgrund der Kombination unterschiedlicher Materialien und den Wechselwirkungen dieser Materialien miteinander können Kern/Schale-Partikel vielseitige Eigenschaften annehmen und eröffnen hierdurch ein weites Feld von Anwendungen. So kommen sie z.B. in Beschichtungen, in der Biomedizin im Bereich der Drug Delivery Systeme, in Kontrastmitteln oder auch als Biosensor zum Einsatz. Weitere Anwendungsgebiete sind der Energiesektor, hightech Anwendungen in der Optoelektronik und in der Informationsspeicherung.^{52–55} Eine besondere Bedeutung kommt dem Einsatz in Katalysatoren zu.⁵³ Hier ist die Kombination der Materialien organisch/organisch, organisch/anorganisch oder rein anorganische CSP im Nanometerbereich von besonderem Interesse. Dies beruht nicht zuletzt auf den vielfältigen Möglichkeiten der Einstellung/Beeinflussung der CSP. Einen Überblick über die Einflussgrößen von CSP auf katalytische Fähigkeiten gibt Abb. 9. Anwendungen von CSP als Katalysator liegen z.B. in der C-C Bindungsknüpfung, Suzuki-Miyuara- und Hemy-Reaktion, Reduktion und Oxidation, der Elektroanalyse und vielem mehr.⁵³ Erste Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften von heterogenen Kern/Schale-Polymerpartikeln wurden 1961 Huges und Brown durchgeführt.⁵⁶

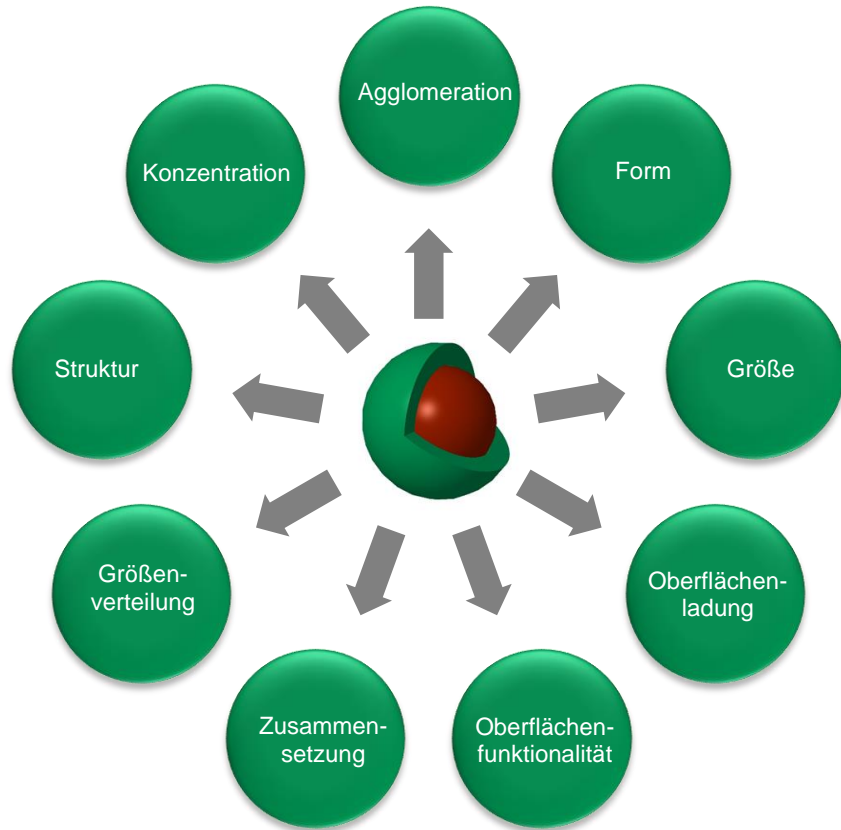


Abbildung 9: Merkmale die die Eigenschaften von Kern/Schale-Partikeln beeinflussen (z.B. katalytische Eigenschaften)⁵³

Kern/Schale-Partikel mit PVDF als Komposit-Material sind derzeit nur wenig untersucht.^{57,58} Generelle Untersuchungen von Systemen mit einem Kern aus PVDF wurden von Pan *et. al.* durchgeführt.^{61,59} Des Weiteren liegen Untersuchungen über Wechselwirkungen in Systemen mit einem PVDF Kern und einer PMMA Hülle in Form von Janus Partikeln vor.^{60,61}

2.5 Begünstigung der Ausbildung der β kristallinen Phase in PVDF

Ein besonderes Augenmerk bei der Verwendung von PVDF gilt den elektrischen Eigenschaften des Polymers. Diese Eigenschaften sind mit der all-trans Konformation (vgl. Abb. 10 b), oder auch β -Phase⁵ genannt, verbunden.^{62,63} Die β -Phase stellt eine von insgesamt fünf kristallinen Phasen des PVDF dar. Die am häufigsten auftretende Phase ist die α -Phase (vgl. Abb. 10 a)). Für elektrische hightech Anwendungen ist jedoch die β -Phase essentiell.

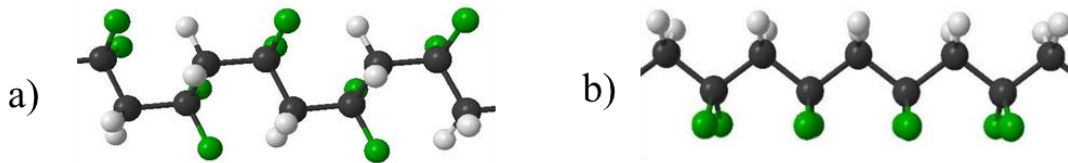


Abbildung 10: Kristalline Phasen von PVDF (Ausschnitt), a) α -Phase, b) β -Phase

Bekannte Verfahren die α -Phase in die β -Phase zu überführen sind unter anderem: Mechanisches Strecken, Schmelzen unter Druck, sehr schnelles Abkühlen und die Zugabe von Füllstoffen bzw. Additiven.^{5,64–67} Eine weitere Möglichkeit die Umwandlung der α - zur β -Phase zu begünstigen, bietet die Darstellung von Blends aus u.a. PMMA und PVDF. Ebenfalls zielführend ist die Synthese von Blockcopolymeren aus PVDF und Poly(meth)acrylaten wie z.B. Poly(methylmethacrylat) PMMA.^{68–71} Das komplexe Verhalten der beiden Polymere im Blend untereinander wurde bereits ausführlich untersucht.^{72–75} Die Beeinflussung der Kristallinität und deren Phasen zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften des PVDF kann darüber hinaus auch durch das Einbringen verschiedener partikulärer Materialien in eine PVDF-Matrix erfolgen.^{76–80}

In Gegenwart von Poly(meth)acrylaten (Blends oder Blockcopolymeren) kommt es im PVDF zur Ausbildung höherer Anteile der gewünschten β -Phase. Als Grundlage hierfür werden die Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen der Poly(meth)acrylat mit den Fluor Atomen des PVDF angenommen. Durch die Wechselwirkungen liegt eine dirigierende Kraft vor, die VDF während der Polymerisation in die gewünschte Orientierung bringt und somit bei der späteren Kristallisation die Ausbildung der β -Phase begünstigt.⁸¹

2.6 Kinetische Monte Carlo Simulation

Die Simulation chemischer Reaktionen ermöglicht ein besseres Verständnis des Prozesses und unterstützt die praktische Arbeit. Für die Anpassung kinetischer Koeffizienten an experimentelle Befunde müssen das kinetische Modell und die Reaktionsbedingungen bekannt sein. Simulationen erlauben eine mathematische Lösung einer analytischen Problemstellung. Für die mathematische Lösung kann eine deterministische oder eine stochastische Methode gewählt werden. Die Monte Carlo Methode (MC-Methode) zählt zu den stochastischen Verfahren. Diese Technik wurde in den 1940er Jahren entwickelt.⁸² 1976 wurde für die chemische Anwendung von Daniel T. Gillespie ein Algorithmus für gekoppelte chemische Reaktionen mit stochastischer Zeitentwicklung veröffentlicht.⁸³ Die Anwendung der Monte-Carlo-Methoden im Bereich der Modellierung von Polymerreaktionen wurde von Brandão et al.⁸⁴ umfassend dargestellt. Zu den Vorteilen dieser Methoden zählt die Möglichkeit detaillierte Informationen über die Mikrostruktur der Polymere zu erhalten. In der kinetischen Monte Carlo Simulation können komplexe kinetische Modelle betrachtet werden, in denen bspw. Transferreaktionen^{20,85,86} oder kettenlängen abhängige Terminierungen⁸⁶ berücksichtigt werden. Auch die Modellierung von Copolymerisationen^{87,88}, Emulsionspolymerisationen^{89,90} oder kontrolliert radikalische Polymerisationen^{91–101} ist möglich.

3 EXPERIMENTELLE METHODEN

3.1 Chemikalien

Vinylidenfluorid (VDF, 99%, 3M/Dyneon), 4,8-Dioxa-3*H*-perfluorononanoat_(aq) (ADONA) (3M/Dyneon), 1,4-Diiodooctadecylfluorbutan (3M/Dyneon), 1-Iodperfluorohexan (99%, ABCR Chemicals), Ammoniumperoxodisulfat (APS, $\geq 98\%$, ACROS ORGANICS) werden ohne weitere Aufarbeitung genutzt. Als Dispergiermedium wird vollentsalztes Wasser (elektrische Leitfähigkeit: $0.055 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) verwendet. Die Monomere Methylmethacrylat (MMA, 99%, Sigma-Aldrich), Glycidylmethacrylat (GMA, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich) und Methylacrylat (MA, 99%, Sigma-Aldrich) werden vor der Nutzung unter reduziertem Druck destilliert. Für die Gelpermeationschromatographie (GPC) wird Dimethylacetamid (DMAc, 99%, ACROS ORGANICS) als Eluent, Lithiumbromid ($\geq 99\%$, Ridel-de-Häen) als Salzzusatz und als interner Standard Toluol (99%, ACROS ORGANICS) genutzt. Als Lösungsmittel für die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR): Aceton- d_6 (99,8%, Deutero) und *N,N*-Dimethylformamid- d_7 (DMF- d_7 , 99,5 %, Deutero)

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 GPC

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgt mittels der Gelpermeationschromatographie (GPC). Apparativ kommt eine Agilent 1200 HPLC-Pumpe mit einem Marathon Spark Autosampler zum Einsatz. Die Trennung erfolgt über eine PSS GRAM Guard Vorsäule, zwei PSS GRAM 3000 Å, und eine PSS 100 Å Säule, welche sich in einem Techlab K7 Säulenofen befinden. Die Trennung erfolgt bei 45°C . Die Detektion erfolgt über einen Agilent 1200 RI-Detektor. Die Flussrate des Eluenten Dimethylacetamid (DMAc) beträgt $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dem Eluenten ist LiBr in einer Konzentration von 0.1 Gew.% zugesetzt¹⁰². Das injizierte Probenvolumen beträgt $100\mu\text{L}$ mit einer Konzentration von $2.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Die Kalibrierung erfolgt mit PSS Poly(styrol)-Standards. Alle Polymere werden vor der Messung über Nacht in DMAc mit 3 vol% Toluol gelöst und durch einen PTFE Spritzenfilteraufsatz mit $0.45 \mu\text{m}$ Porengröße filtriert. Die Umrechnung der gemessenen relativen Molmassen in absolute Molmassen erfolgt basierend auf dem Prinzip der

universellen Kalibrierung¹⁰³. Hierzu werden folgende Mark-Houwink-Parameter¹⁰⁴ verwendet: $\alpha(\text{PS}) = 0.69$; $K(\text{PS}) = 0.013 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; $\alpha(\text{PVDF}) = 0.68$ und $K(\text{PVDF}) = 0.018 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

3.2.2 DLS

Die Partikelgrößenverteilungen der Emulsionen werden mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Bei der verwendeten DLS handelt es sich um ein ALV-CGS-3 kompakt Gonimetersystem der Fa. ALV-GmbH mit einem ALV-LSE-5003 Korrelator. Die Messung erfolgt bei 25 °C mit einem Streuwinkel von 90°. Die zu vermessenden Emulsionen werden zur Messung mit Reinstwasser soweit verdünnt, dass die Laserintensität 33% während der Messung beträgt.

3.2.3 NMR

Für die Messung von ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren kommen BRUKER Digital FT-NMR Spektrometer vom Typ AVANCE III 600 MHz und AVANCE 400 MHz zum Einsatz. Als Lösungsmittel werden Aceton-d₆ und *N,N*-Dimethylformamid-d₇ verwendet. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur.

3.2.4 IR-Spektrometer

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie-Spektren (FT-IR) werden auf einem BRUKER Vertex 70 Spektrometer aufgenommen. Das Spektrometer ist mit einer Halogenlampe als Lichtquelle und einem stickstoffgekühlten InSb-Detektor ausgestattet. Zur Messung der pulverförmigen Polymere wird eine photoakustische Zelle (PA 301) verwendet. Für die Interferogramme werden 20 Scans aufgenommen und addiert. Die Auflösung beträgt 2 cm⁻¹. Die Datenverarbeitung erfolgt mit der Software OPUS.

3.2.5 DSC

Eine thermische Analyse der Polymere erfolgt mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC). Zum Einsatz kommt eine DSC 1/500658/200W STAR[®] System von Mettler Toledo. Dieses System ist mit einem FRS5-Sensor und einem Umwälzkühler ausgestattet. Vor der eigentlichen Messung durchläuft jede Probe einen kompletten Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit beträgt bei allen Messungen 10 °C·min⁻¹.

3.2.5 FESEM

Zur Charakterisierung der Morphologie der Latexpartikel wird ein FEI Helios Nanolab 600 Field Emission Scanning Electron Microscop (FESEM) verwendet. Der zu vermessende Polymerfilm wird durch Verdampfen des Wassers aus der Emulsion erhalten. Anschließend wird die Oberfläche mit Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Der Basisdruck während einer Messung beträgt $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3.2.6 XRD

Röntgendiffraktometrie (XRD) Messungen zur Bestimmung der kristallinen Phasen des PVDF erfolgen auf einem BRUKER AXS D8 Discover Diffraktometer, welches über ein General Area Diffraction System (GADDS) verfügt. Die Messung erfolgt mit Cu-K α 1-Strahlung ($\lambda = 1.54060$ Å) und Graphitmonochromator.

3.2.7 TEM

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Visualisierung der Kern/Schale-Struktur erfolgt auf einem JEOL JEM-2100 TEM. Als Elektronenquelle wird LaB₆ verwendet. Die Arbeitsspannung beträgt 200 kV. Als Probenträger werden Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze verwendet.

3.2.8 SAXS

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuungs-Messungen (Small-angle X-ray scattering, SAXS) zur Charakterisierung der Kern/Schale-Partikel werden mit einem Anton Paar SAXSess (Kratky-Typ) bei $21(\pm 1)$ °C durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 30.9 cm. Dieser Abstand ist geeignet für die Untersuchung von Proben mit geringer Streuintensität¹⁰⁵. Die zu vermessenden Emulsionen werden auf einen Feststoffgehalt von ~ 1% verdünnt. Die Messzeit beträgt 360×10 s. Gemessen wird in einer Durchflusskapillare. Die gemessene Intensität wird, wie von Orthaber et al.¹⁰⁶ beschrieben, in absolute Werte umgerechnet. Der Betrag des Streuvektors q ist definiert in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ und der Wellenlänge λ der Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm): $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Eine Dekonvolution der SAXS-Kurven erfolgt durch die SAXS-Quant Software. Die Streulängendichten der Polymere werden mit dem Auswertungstool SASfit¹⁰⁷ bestimmt. Die Röntgenenergie beträgt 8041 eV (Cu-K α ,

$\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). Bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die folgende Streulängendichten für die Auswertung genutzt: $b_{\text{PVDF}} = 1.518 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für PVDF ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\rho = 1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $b_{\text{PMA}} = 1.110 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für PMA ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, $\rho = 1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $b_{\text{PMMA}} = 1.084 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ für PMMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, $\rho = 1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $b_{\text{PGMA}} = 7.328 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für PGMA ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$, $\rho = 0.805 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und für das Dispergiermedium Wasser $b_{\text{H}_2\text{O}} = 9.446 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (H_2O , $\rho = 0.9982 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

3.4 Durchführung der Experimente

3.4.1 Reaktor für die halbkontinuierliche VDF Emulsionspolymerisation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Emulsionspolymerisation von VDF unter Druck betrachtet. Durch das gasförmige und in Wasser schlecht lösliche Monomer werden spezielle Anforderungen an den Versuchsaufbau gestellt. VDF bildet anders als sonst üblich keine Monomertröpfchen in der wässrigen Phase aus, die als Reservoir dienen. Das Monomerreservoir stellt in diesem Fall die überstehende Gasphase dar. Für die halbkontinuierliche Betriebsweise mit kontinuierlicher Monomer-Zuführung wurde ein Reaktoraufbau realisiert, der einen konstanten Reaktionsdruck gewährleistet. Das stofftransportlimitierte System stellt zudem besondere Anforderungen an die Durchmischung des Reaktors, um bspw. Totzonen zu vermeiden. Im Rahmen meiner Masterarbeit¹⁰⁸ konnte ein Konzept erarbeitet und eine Polymerisationsanlage aufgebaut werden, die in der vorliegenden Arbeit ausgebaut und weiterentwickelt wurde. Das Kernstück der Anlage, den Polymerisationsreaktor mit Deckelplatte und Aufbauten zeigt das Foto in Abb. 11.



Abbildung 11: Polymerisationsanlage für die halbkontinuierliche Polymerisation von VDF;
links: Thermostat rechts: Doppelwandreaktor mit Rührereinheit

Bei dem eigentlichen Reaktor handelt es sich um ein 2 L Doppelmantelreaktor mit Bodenablass (*Büchi AG, Doppelmantel-Stahlrührgefäß, Typ 3, 2 lt, Mat.Nr. 1.4571*). Der maximale Betriebsdruck beträgt 60 bar, die maximale Temperatur 220 °C. Der Reaktor wird mit einer Deckelplatte (*Büchi AG, polyclave, 60 bar*) geschlossen. Die Deckelplatte trägt alle weiteren Komponenten wie Temperatur- und Druckaufnehmer (*Keller PA-21S/80400*), sowie die verschiedenen Zu- und Ableitungen. Bei den verbauten Einschraubungen, Verbindungen, Adaptern und Ventilen handelt es sich um Produkte der Firma Swagelok®. Die Temperierung (heizen und kühlen) erfolgt durch ein externes Umwälzthermostat (Huber Kältemaschinenbau AG, ministat 240W. Während der Reaktion erfolgt eine Temperatur- und Druckkontrolle, sowie die Aufzeichnung der Drehzahl und des benötigten Drehmoments des Rührers. Die Monomierzuführung erfolgt durch eine flexible 1/8“ Kupferkapillare mit Rückschlagventil in Kombination mit einem Flaschendruckminderer (*Linde AG, C200/1 TP B*). Dieser verfügt über eine vom Flaschendruck unabhängige Niederdruckregelung, um einen gleichbleibenden Prozessdruck in der halbkontinuierlichen Fahrweise zu gewährleisten. Ein effektiver Monomereintrag aus der überstehenden Gasphase in die wässrige Emulsion erfolgt durch eine Rührer/Strömungsbrecher-Kombination. Diese sorgt für

vertikale und horizontale Strömungen im Reaktor, die zur Homogenität der Emulsion beitragen. Die genaue Anordnung und Positionierung des Rührwerks, sowie die Rührerform und Drehzahl ist Teil der Reaktionsoptimierung dieser Arbeit und hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Molmassenverteilung des resultierenden PVDF und die Polymerisationsgeschwindigkeit \dot{m}_{VDF} ($\dot{m}_{\text{VDF}} = m_{\text{VDF}} / t$). Die Messung des kontinuierlich zuströmenden Monomers erfolgt über einen Massenflussregler (MFC) (*Bronkhorst HighTech BV, EL-FLOW®*). Dieser ist im Bereich von 1.2 bis 60 g·h⁻¹ mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ auf VDF kalibriert. Durch den konstant gehaltenen Druck gibt der hierzu benötigte Monomerzufluss Auskunft über den Reaktionsverlauf, die momentane Polymerisationsgeschwindigkeit sowie den aktuellen Feststoffgehalt. Der Prozess bedingt eine Zuführung weiterer Komponenten wie Emulgator, Initiator und CTA nachdem der gewünschte Reaktionsdruck ($p \geq 10$ bar) erreicht ist. Hierfür ist eine Zuführung gegen den Reaktionsdruck notwendig. Ermöglicht wird dies durch eine Druckschleuse (L : 10 cm, d : 1 cm). Die Schleuse ist über eine 1/8“ Kupferleitung mit einer Stickstoffflasche über einen Druckminderer verbunden. Ein um ca. 5 bar höherer Vordruck in der Schleuse als im Reaktor ermöglicht das Einschleusen von Flüssigkeiten in den Reaktor. Ein Bodenablass ermöglicht Probenentnahmen während der laufenden Polymerisation und dient zur vollständigen Entleerung des Reaktors nach Reaktionsende.

Für eine erhöhte Sicherheit sind alle Zuleitungen mit Rückschlagventilen ausgestattet, um Rückströmungen aus dem Reaktor zu verhindern. Die Druckabsicherung des Reaktors erfolgt durch eine Berstscheibe (REMBE, 50 bar). Neben dem digitalen Druckaufnehmer ist ein weiteres manuelles Manometer vorhanden. Des Weiteren verfügt die Anlage über eine Belüftungseinrichtung, die auch gleichzeitig zur Evakuierung des Reaktors mittels einer Vakuum-Membranpumpe dient. Die Datenerfassung der Reaktionsparameter Druck, Temperatur, Rührerdrehzahl und Drehmoment erfolgt über ein *Büchi bds.sc* System, das mit einem Computer verbunden ist. Zudem kann die Monomerzuführung via Remote-Zugriff überwacht und gegebenenfalls gestoppt werden.

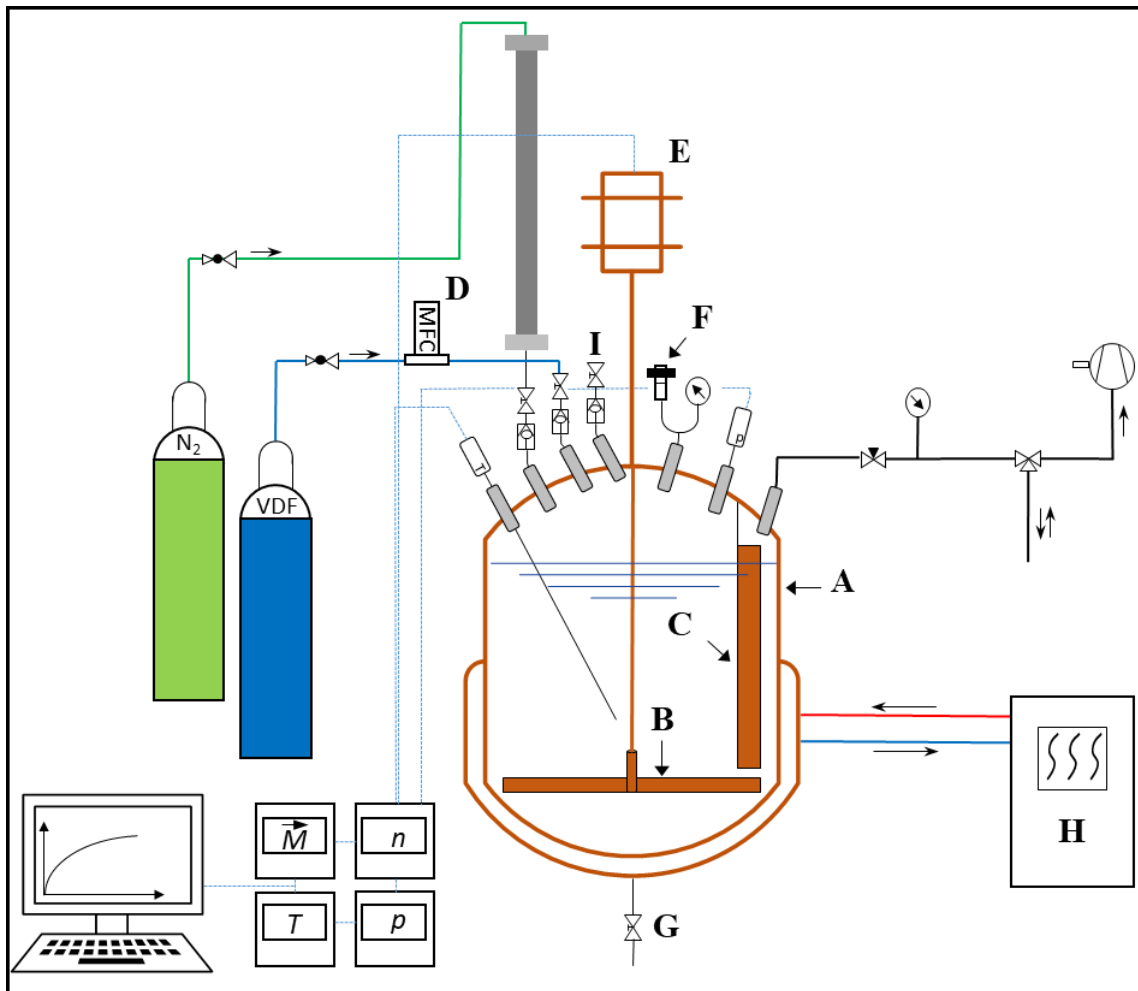


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Polymerisationsanlage. A: Reaktor, B: Rührer, C: Strömungsbrecher, D: Massenflussregler, E: Rührmotor mit Drehmomentaufnahme, F: Berstsicherung, G: Bodenablass, H: Umwälzthermostat, I: variable weitere Zuleitung

Die vorgestellte Polymerisationsanlage (schematische Darstellung in Abb. 12) erlaubt somit nicht nur die Herstellung von PVDF und Untersuchung von verschiedenen Einflüssen auf das Polymer, sondern auch die Untersuchung des Einflusses von variierenden Emulsionsrezepturen und Prozessparametern auf den Polymerisationsprozess selbst. Auswirkungen auf den Prozess sind bereits während des Versuchs sichtbar und geben Handlungsfreiheit. So kann bspw. eine Probenentnahme zu gleichen Mengen an umgesetzten VDF erfolgen oder Initiator gezielt nachdosiert werden. Aufgrund der halbkontinuierlichen Betriebsweise kann durch die stetige Zuführung von Monomer kein Umsatz angegeben werden.

3.4.2 Durchführung einer VDF-Emulsionspolymerisation

Als Reaktionsmedium für die VDF Emulsionspolymerisation wird vollentsalztes Wasser verwendet, da etwaige enthaltene Salze die Stabilität der Emulsion verringern. Das vollentsalzte Wasser wird vor dem Einbringen in den vortemperierten Reaktor unter einem Stickstoffstrom ausgekocht, um den Sauerstoffgehalt im Wasser zu verringern. Zur weiteren Reduktion des auf die Polymerisation inhibierend wirkenden Sauerstoffs im Wasser wird der Reaktor nach dem Befüllen mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gespült. Der Sauerstoff kann so zwar nicht vollständig entfernt werden, jedoch gewährleistet dieses Vorgehen gleiche Ausgangsbedingungen für alle Versuche und reduziert den Einfluss des Sauerstoffgehalts. Der Reaktor wird mit 1100 mL Wasser gefüllt. Diese Menge Wassers resultiert aus einer 60 %-igen Füllung des theoretischen Reaktorvolumens. Bei einem zu hohen Füllstand kann keine ausreichende Durchmischung mehr gewährleistet werden und das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche verschlechtert sich. Da ein gasförmiges Monomer polymerisiert wird, ist dieses Verhältnis für den Stofftransport entscheidend. Es erfolgt eine Dichtigkeitsprüfung mit Stickstoff. Wird Dimethylether (DME) als Regler verwendet, wird nun die entsprechende Menge hinzugegeben. Anschließend wird das Monomer VDF unter Rühren zugeführt bis der Reaktionsdruck erreicht ist. Über die Schleuse werden die entsprechenden Mengen Emulgator (ADONA) hinzugefügt. Wenn nicht anders erwähnt, beträgt die Emulgatorkonzentration $8.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Im Falle der ITP wird nun die entsprechende Menge CTA hinzugegeben. Nach einer Durchmischungszeit von 10 min wird die Reaktion durch Zugabe einer wässrigen Initiatorlösung (APS in H_2O) gestartet. Nach Beendigung der Polymerisation wird der Druck unter Kühlung der Emulsion mit ca. $0.5 \text{ bar} \cdot \text{min}^{-1}$ auf Umgebungsdruck reduziert. Durch die langsame Druckabnahme wird ein Aufschäumen vermieden. Die erhaltene Emulsion wird eingefroren, um sie zu brechen. Danach wird das Polymer vom Wasser durch Filtration abgetrennt und Feuchtigkeitsrückstände durch Trocknung bei 70°C im Vakuumtrockenschrank entfernt.

Eine Übersicht über die Rezepturen und entsprechenden Reaktionsbedingungen ist dem Anhang zu entnehmen.

3.4.3 Polymerisationsstrategie zum Aufbau von Kern/Schale-Polymerpartikeln

1100 mL deionisiertes Wasser werden unter Stickstoffzufuhr für 45 min im Becherglas gekocht, um den Sauerstoffgehalt zu senken. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur unter N₂-Spülung werden 10 g des Emulgators ADONA und das jeweilige Monomer für die Kernsynthese unter Rühren zugegeben. Für eine bessere Durchmischung erfolgt eine Ultraschall Behandlung durch eine Ultraschall-Sonotrode (UP200S, Fa. Hielscher Ultrasonics GmbH), die in den Ansatz eintaucht. Der so vorbereitete Ansatz wird in den auf 80 °C vorgeheizten und N₂ durchströmten Reaktor überführt. Es erfolgt die Verschraubung des Reaktors mit der Deckelplatte und ein Dichtigkeitstest mit N₂. Anschließend wird über die Druckschleuse die Initiatorlösung (0.0175 mol APS / 10 mL H₂O) hinzugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei einer Rührgeschwindigkeit von 600 U·min⁻¹ bis zu einem vollständigen Monomerumsatz. Zur Umsatzbestimmung und für weitere Analysen, wie DLS oder FESEM, wird eine Probe (~2 mL) entnommen. Nach drei Stunden ist aus der gravimetrischen Bestimmung ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen. Eine komplette Umsetzung des Monomers ist wichtig, damit es während der Schalen-Polymerisation nicht zu Nebenreaktionen wie bspw. der Copolymer-Bildung kommt. Dies soll durch die gewählte Polymerisationstemperatur und hohe Initiatorkonzentration erreicht werden.

Um nach der Kern-Polymerisation die PVDF-Schale auszubilden wird ohne weitere Zwischenschritte die VDF-Zufuhr gestartet und die Temperatur auf 75 °C gesenkt, da diese Temperatur in der VDF-Homopolymerisation als optimal bestimmt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wird zur Reduzierung von Scherkräften auf 400 U·min⁻¹ gesenkt. Bis zum Erreichen des Reaktionsdrucks von 25 bar wird der Reaktor mit VDF gefüllt. Nachdem der Reaktionsdruck erreicht ist, wird eine starke Abnahme des VDF-Feed beobachtet. Dies kann auf den zuvor hohen Feed zur Reaktorbefüllung zurückgeführt werden. Nun wird nur der tatsächliche Monomerverbrauch durch die Polymerisation gemessen. Um hohe VDF-Umsatzraten zu erzielen, kann optional eine Initiatorlösung (0.0175g mol / 10mL H₂O) zugegeben werden. Typischerweise startet die VDF Polymerisation nach 20-30 min, was durch ein Ansteigen von \dot{m}_{VDF} quantifizierbar ist. Die Polymerisationszeit für die Hülle beträgt drei bis vier Stunden. Die Reaktionszeit wird in Abhängigkeit der simultan ermittelten DLS Ergebnisse bzgl. des Partikelwachstum gewählt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Halbkontinuierliche ITP von VDF

Im Gegensatz zur klassischen Emulsionspolymerisation flüssiger Monomere wird beim gasförmigen VDF mit schlechter Wasserlöslichkeit davon ausgegangen, dass es nicht zur Ausbildung von Monomertröpfchen in der Wasserphase kommt. Als Monomerreservoir dient die überstehende Gasphase.^{45,109,110} Der VDF-Stofftransport in die Emulsion stellt somit einen limitierenden Faktor dar. Die Erzeugung einer großen Oberfläche und einer guten Durchmischung während der Polymerisation ist daher von entscheidender Bedeutung. Bei einer unzureichenden Durchmischung kommt es im Reaktor zur Ausbildung verschiedener Zonen, die insbesondere durch verschiedene Monomerkonzentrationen in den Partikeln gekennzeichnet sind. Dies führt zu einem abweichenden Wachstum der Polymerketten und hat somit einen direkten Einfluss auf die Molmassenverteilung (MWD). Neben Konzentrationsunterschieden beim Monomer treten auch beim CTA unterschiedliche Konzentrationen auf, wenn der Reaktor nicht ideal durchmischt ist. Dies führt zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Kontrolle der Kettenabbruchereignisse durch die ITP und hat daher einen deutlichen Einfluss auf die MWD. Im Rahmen der Diskussion wird anhand ausgewählter Versuche die Optimierung des Prozesses dargestellt. Zudem werden insbesondere Versuche bei den verbesserten Reaktionsbedingungen diskutiert. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen ist dem Anhang zu entnehmen.

4.1.1 Weiterentwicklung der Reaktoranlage zur Herstellung stabiler homogener Emulsionen

Optimierung des Rührsystems

Aufgrund der Instabilität der Emulsion gegenüber hohen Scherkräften kann die Durchmischung nicht durch beliebig schnell drehende Rührsysteme erzeugt werden. Dies haben erste Versuche zu Beginn dieser Arbeit mit $750 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ gezeigt. Der Verlauf der blauen Kurve in Abb. 13 zeigt in diesem Bereich einen starken Anstieg des Drehmoments, der direkt an das Brechen der Emulsion durch zu hohe Scherkräfte gekoppelt ist.

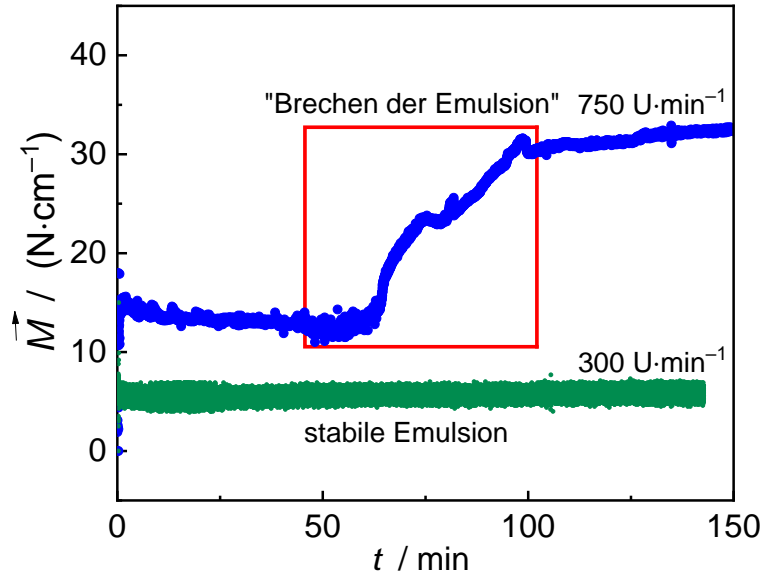


Abbildung 13: Zeitliche Änderung des Rührerdrehmoments (\vec{M}) einer brechenden Emulsion (blau) und einer stabilen Emulsion (grün).

Es liegt nun ein fester Schaum bestehend aus ausgefallenem PVDF, Emulgator, CTA und Wasser vor. Eine Fortführung der Polymerisation ist ab diesem Zeitpunkt nicht mehr möglich. Abb. 14 zeigt das Rührwerk (links) und den Reaktorinhalt (rechts) mit einer ausgeschlagenen Emulsion. Der feste Charakter der „Masse“ ist deutlich zu erkennen. Um die Stabilität der Emulsion zu gewährleisten, muss daher die Drehzahl reduziert werden. Für einen effektiven Eintrag des Monomers ins System wird daher ein Rührwerk bestehend aus Strömungsbrecher und Rührer zurückgegriffen. Auf die genaue Funktionsweise und Formen der gebauten und eingesetzten Strömungsbrecher wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.



Abbildung 14: Darstellung des Rührsystems (links) und des Reaktors (rechts) mit gebrochener Emulsion

Das zweite entscheidende Bauteil ist der Rührer. Zu Beginn wurde mit einem Ankerrührer (Abb. 15 (1)) gearbeitet, wie er auch für die Polymerisation in den Abb. 14 verwendet wurde. Im ersten Optimierungsschritt wird dieser durch einen Flachblattrührer (Abb. 15 (2)) ersetzt. Dieser erlaubt die Installation eines größeren Strömungsbrechers. Abb. 16 zeigt bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen den Einfluss des veränderten Rührsystems auf den Massenstrom VDF (\dot{m}_{VDF}), der direkte Auskunft darüber gibt, wie viel PVDF momentan gebildet wird. Gegenüber dem Ankerrührer (rote Kurve) ist der VDF-Zustrom mit dem Flachblattrührer (orange Kurve) geringer, weshalb erneut ein Rührerwechsel stattfindet. Der dritte Rührer ist ein Schrägblattrührer, der durch die Anstellung der Blätter eine axiale Strömung erzeugen soll, die unter anderem das CTA mit einer Dichte von $2.474 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ vom Reaktorboden unterhalb des Rührers „ansaugen“ soll, um es homogen im Reaktor zu verteilen. Wie Abb. 16 zeigt, kann mit diesem Rührertyp (blaue Kurve) jedoch nur ein geringer VDF-Stofftransport erzielt werden. Dies ist vermutlich auf die Strömungsbrecher/ Rührer Kombination und das fehlende Ausbilden der Trombe zurückzuführen.

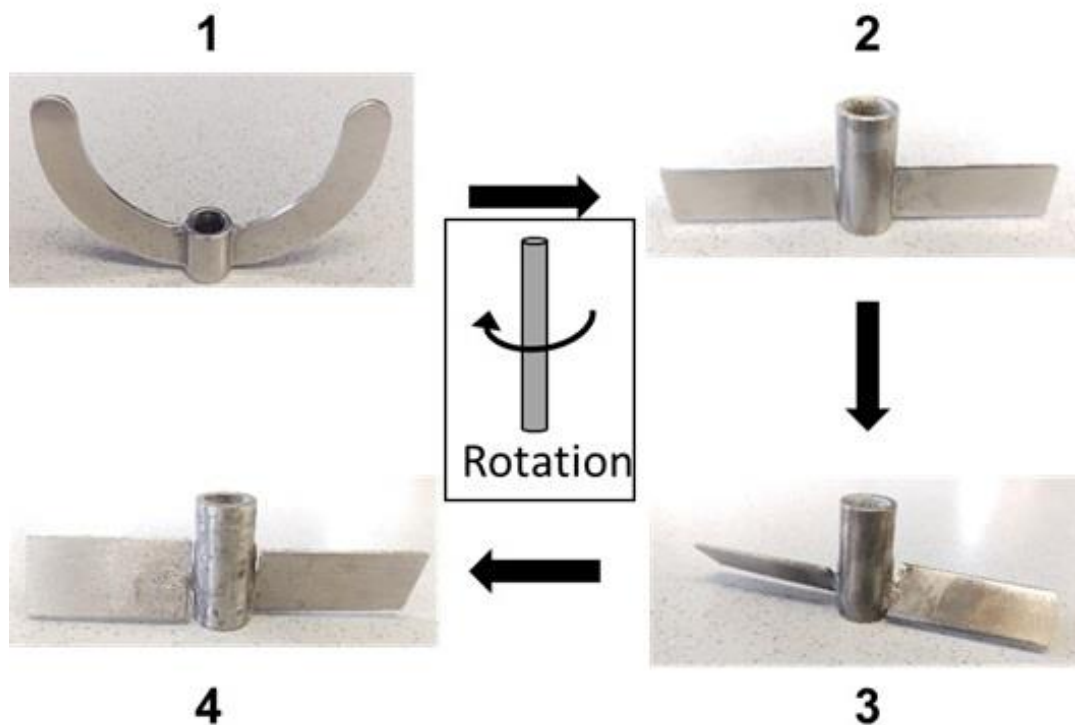


Abbildung 15: Entwicklung der Rührergeometrie: modifizierter Ankerrührer (1), Flachblatt-Rührer (2), Schrägblattrührer (drückend)(3), Schrägblattrührer (ziehend)(4)

Daher wird auf einen vierten Rührer zurückgegriffen. Die Rührblätter sind größer dimensioniert und so gedreht, dass die axiale Strömung „von oben nach unten“ wirkt. Dies führt zu einem zusätzlichen Sog, vergrößert die Oberfläche und verdrängt das CTA, welches sich häufig am Reaktorboden ansammelt. Dies trägt durch eine axiale, radiale und tangentielle Rührkomponente zu einem homogenen Reaktorinhalt bei. Um diesen Effekt zu unterstützen, wurde zusätzlich die Höhe der Postierung über dem Reaktorboden angepasst. Der VDF-Strom mit diesem Rührer (grüne Kurve) entspricht zu Beginn der Polymerisation dem des größeren Ankerrührers (Rührer 1, rote Kurve), bleibt dann jedoch konstant und verzeichnet nicht den starken Anstieg von \dot{m}_{VDF} . Dieser Effekt soll vermieden werden, um ein einheitliches Produkt zu erhalten. Ein gleichmäßiger Anstieg von \dot{m}_{VDF} , wie er mit dem vierten Rührer erzielt wird, ist erstrebenswert. Daher wird dieser ab Versuch PVDF-85 für die folgenden Polymerisationen verwendet. Wie in Abb. 16 zu entnehmen ist, bleibt mit diesem Rührer ein Brechen der Emulsion aus. Die Kombination aus Rührer 4 und Strömungsbrecher ermöglicht einen effektiven Stofftransport bei niedrigen Drehzahlen ($300 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$). Es wird ein konstanter Drehmomentverlauf erreicht.

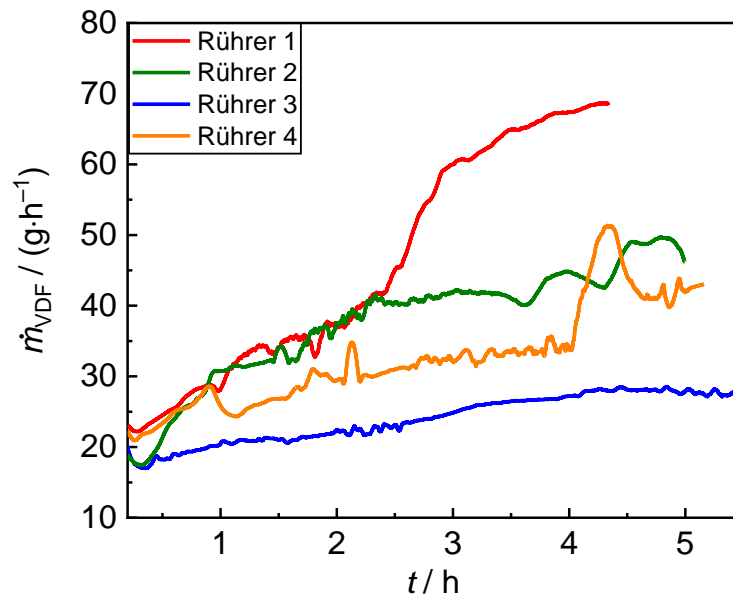


Abbildung 16: Einfluss der in Abb. 15 gezeigten Rührergeometrien auf den VDF-Feed bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen (20 bar, 75°C). Ankerrührer (1), Flachblatt-Rührer (2), Schrägblattrührer (drückend) (3), Schrägblattrührer (ziehend) (4). (PVDF-81, PVDF-82, PVDF-84, PVDF-85)

Erste Untersuchungen der homogenen, stabilen Emulsion

Durch die Vermeidung von Scherbrüchen und Agglomeraten aus ausgeschlagenem PVDF wird eine homogene Emulsion (Abb. 17, links) erhalten. Von dieser Emulsion werden FESEM-Analysen durchgeführt, um weitere Informationen über den resultierenden Latex zu erhalten.

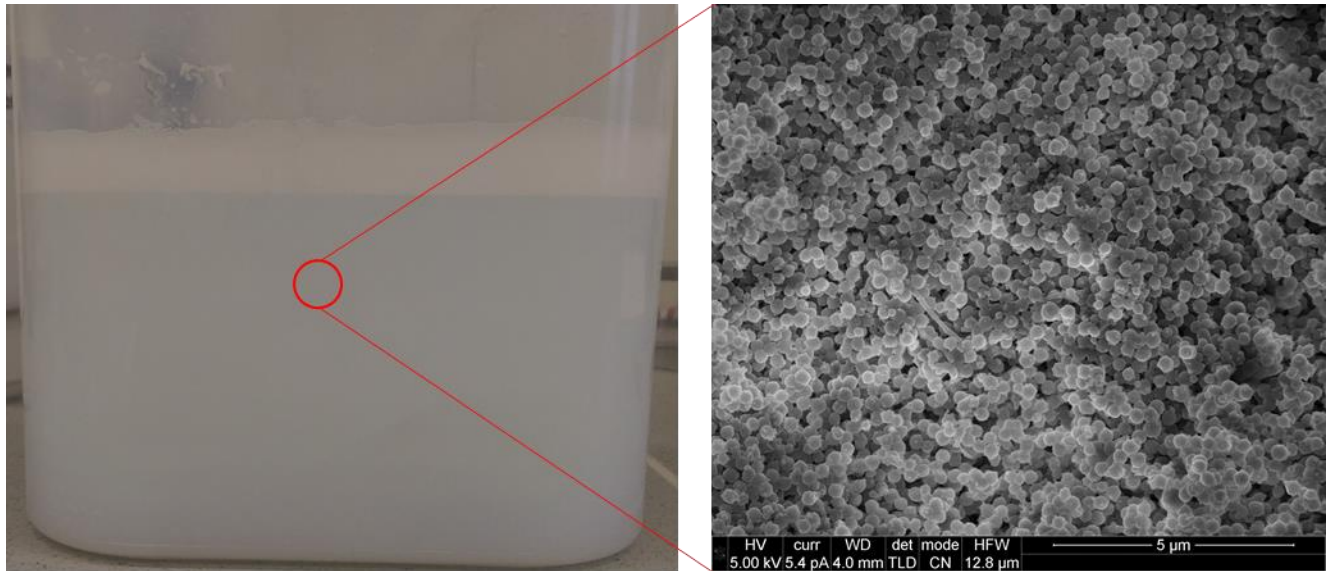


Abbildung 17: Stabile Emulsion aus dem Reaktor (links) und FESEM-Aufnahmen des getrockneten Latex (rechts, 5 µm Vergrößerung)

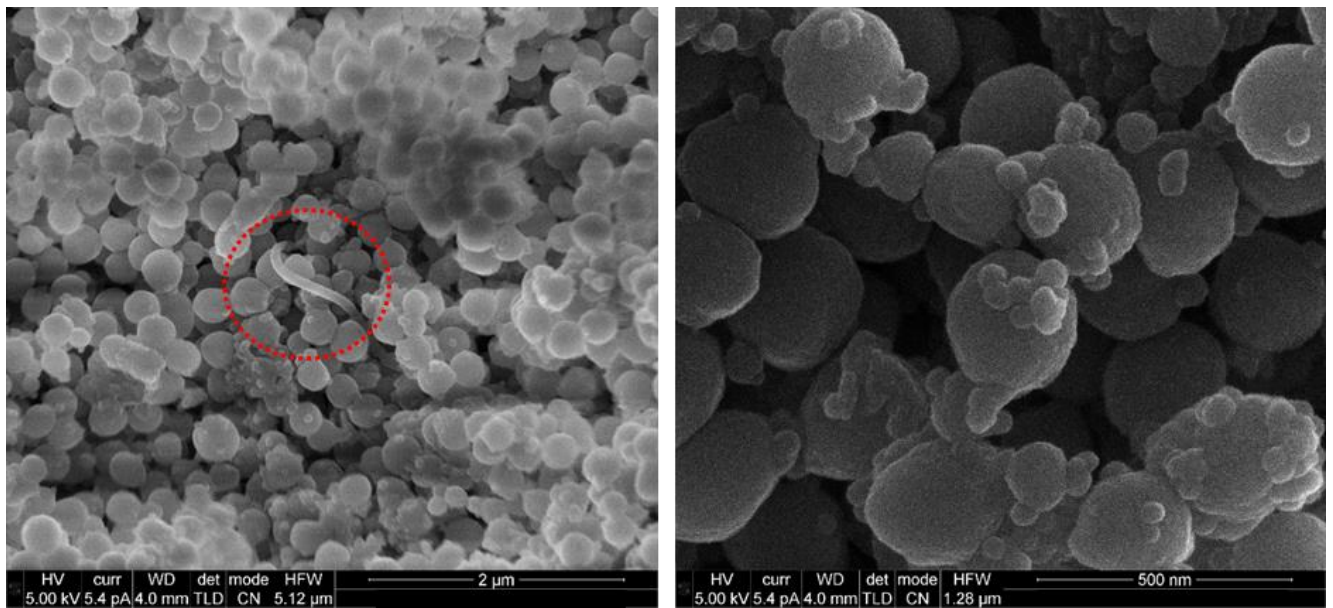


Abbildung 18: FESEM-Aufnahmen in zwei Vergrößerungen (links 2 µm, rechts 500 nm) von getrockneten PVDF-Latices

Die Abb. 17 rechts und die Abb. 18 zeigen FESEM-Aufnahmen des Latex in unterschiedlichen Vergrößerungen. In allen Abbildungen ist die sphärische Struktur der Partikel und ihre homogene Größenverteilung zu erkennen. Diese visuelle Beobachtung wird im Laufe der Arbeit durch DLS-Messungen bestätigt. Interessant ist das Auftreten von wurmförmigen Partikeln (Abb. 18, links). Diese Partikelform ist bisher nicht für PVDF-Latices mit dem verwendeten Emulgator gezeigt worden. Bei näherer Betrachtung, insbesondere der rechten Bildhälfte aus Abb. 1, fällt auf, dass neben den großen Partikeln ($d = \sim 250$ nm) deutlich kleinere Partikel mit einem Durchmesser von ~ 35 nm existieren. Es scheint, als würden diese kleineren Partikel an der Oberfläche der größeren angelagert werden. Eine GPC-Analyse des hier gezeigten Latex ergibt eine monomodale Molmassenverteilung mit einer Dispersität von 1.5. In der Wasserphase gebildete Oligomerradikale treten in die Partikel ein und starten das Kettenwachstum in den Partikeln und damit auch das Partikelwachstum. Mit zunehmender Größe steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass durch einen erneuten Radikaleintritt das Partikelwachstum weiter begünstigt wird. Weiterhin können im Reaktor Zonen auftreten, die schlechter mit Monomer versorgt werden, was zu einem langsameren Wachstum führt. Die monomodale Molmassenverteilung mit niedriger Dispersität zeigt jedoch, dass diese Effekte von geringer Ausprägung sind und der Großteil der Partikel homogen versorgt wird und wächst.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Mit dem zuvor diskutierten vierten Rührsystem ist es möglich stabile und homogene Emulsionen zu erzeugen. Für ein besseres Verständnis des Systems soll der Einfluss der Rührgeschwindigkeit und des Polymerisationsdrucks auf die halbkontinuierliche ITP von VDF untersucht werden. Ausgehend von der Annahme, dass der Stofftransport von VDF als limitierende Größe die Polymerisation beeinflusst, wird durch die Variation der Rührerdrehzahlen eine Änderung des Verlaufs des VDF-Massenstroms erwartet. Der Zusammenhang zwischen der Rührergeschwindigkeit und dem VDF-Massenstrom \dot{m}_{VDF} ist in Abb. 19 über der Reaktionszeit dargestellt.

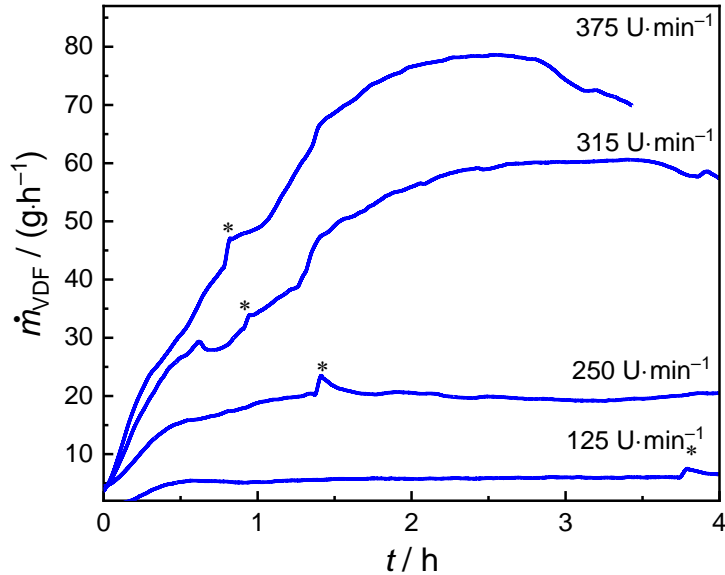


Abbildung 19: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den VDF-Massenstrom (\dot{m}_{VDF}). 75 °C, 20 bar, CTA: 12.20 mmol·L⁻¹ C₄F₈I₂. *Probenentnahme nach 20 g umgesetztem VDF. (PVDF-130 bis PVDF-133)

Bei einer Drehzahl von 125 U·min⁻¹ wird ein nahezu konstanter Verlauf von \dot{m}_{VDF} beobachtet. Mit einer Polymerisationsgeschwindigkeit von ~ 6 g·h⁻¹ wird jedoch nur eine geringere Menge VDF umgesetzt. Eine Verdopplung der Drehzahl führt in diesem Bereich zu einer Verdreifachung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Eine Steigerung der Rührgeschwindigkeit um 65 U·min⁻¹ auf 315 U·min⁻¹ führt wiederum zu einer Verdreifachung der umgesetzten Menge VDF pro Stunde auf 60 g·h⁻¹. Dies unterstreicht die Sensitivität des Systems gegenüber der Rührgeschwindigkeit. In Abb. 19 wird deutlich, dass eine weitere Erhöhung der Drehzahl zu weiter steigenden VDF-Umsätzen führt. Jedoch ist bei einer Drehzahl von 375 U·min⁻¹ nach 3 h ein Absinken von \dot{m}_{VDF} zu verzeichnen. Dies deutet auf ein Einsetzen des Brechens der Emulsion hin.

Tabelle 3: Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse und der Dispersität von der Rührergeschwindigkeit (PVDF-130 bis PVDF-133)

$U \cdot \text{min}^{-1}$	M_n	D
125	9754	1.93
250	9675	1.62
315	5851	1.30
375	5052	1.20

Wie den Daten aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, hat die Drehzahl zusätzlich zum Eintrag des Monomers einen direkten Einfluss auf die Molmasse und Dispersität der gebildeten Polymere. Die Proben wurden nach der Bildung von jeweils 20 g PVDF genommen, um diese miteinander vergleichen zu können. Es zeigt sich, dass mit 125 und 250 $U \cdot \text{min}^{-1}$ Molmassen im Bereich von $\sim 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit Dispersitäten von 1.93 bzw. 1.62 resultieren. Eine Erhöhung der Drehzahl um 65 $U \cdot \text{min}^{-1}$ auf 315 $U \cdot \text{min}^{-1}$ führt zu einer geringeren Molmasse von 5800 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $D = 1.30$. Eine weitere Steigerung der Drehzahl auf 375 $U \cdot \text{min}^{-1}$ reduziert die Molmasse (5050 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die Dispersität (1.20) erneut. Die Abnahmen von M_n und D deutet auf eine vermehrte Durchmischung im Reaktor hin, sodass das schwere CTA besser dispergiert und im Reaktor verteilt wird. Dies führt zu einer gesteigerten Verfügbarkeit und somit zu einer besseren Kontrolle des Wachstums. Außerdem trägt eine höhere Drehzahl zu einer gleichmäßigeren Versorgung der Partikel mit Monomer bei. Wie zuvor diskutiert, kann die Drehzahl aufgrund der Scherproblematik mit dem verbesserten Rührsystem nicht beliebig gesteigert werden. Aus den Erkenntnissen der VDF Verbrauchskurven, den damit verbunden Molmassen und Dispersitäten wird eine Rührergeschwindigkeit für die ITP von VDF im Bereich von 250-350 $U \cdot \text{min}^{-1}$ je nach gewünschtem Produkt als optimal angesehen.

Einfluss des Reaktionsdrucks

Im Kontext des VDF-Stofftransports wird außerdem der Reaktionsdruck als Variable für den Polymerisationsverlauf betrachtet. Wie sich verschiedene Polymerisationsdrücke auf den VDF-Feed auswirken, der notwendig ist um den Reaktionsdruck aufrecht zu erhalten, zeigt Abb. 20.

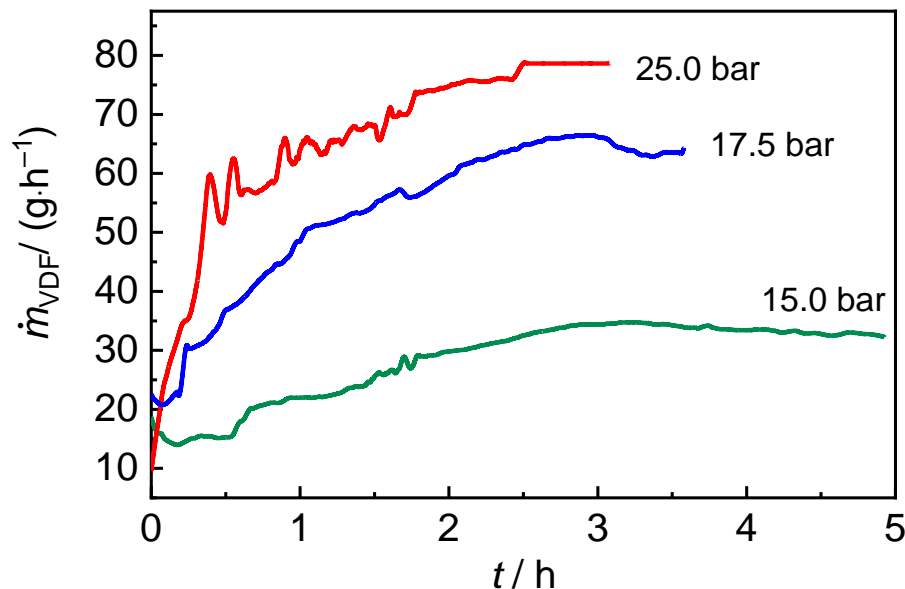


Abbildung 20: VDF-Feed (\dot{m}_{VDF}) während einer Polymerisation unter Variation des Reaktionsdrucks bei 75 °C. (PVDF-94, PVDF-95, PVDF-97)

Wie der Abb. 20 zu entnehmen ist, liegen bei einem Polymerisationsdruck von 25 bar die höchsten Polymerisationsgeschwindigkeiten vor. Der Monomer-Feed \dot{m}_{VDF} steigt stark an und erreicht nach ~ 2.5 h das durch den Massenflussregler limitierte technisch mögliche Maximum von 75.5 g·h⁻¹. Eine Reduktion des Polymerisationsdrucks auf 17.5 bar führt zu einem maximalen VDF-Massenstrom von 65 g·h⁻¹. Dieser Wert wird nach ca. 3 h erreicht. Bei 15 bar und gegebener Rezeptur wird eine maximale Polymerisationsgeschwindigkeit von 35 g·h⁻¹ erreicht. Dieses Verhalten kann auf die resultierende effektive Monomerkonzentrationen in den Partikeln zurückgeführt werden. Eine Reduktion des Polymerisationsdruckes führt zu einer niedrigeren Monomerkonzentration in den Partikeln und somit zu einer Senkung der

Polymerisationsgeschwindigkeit. Andererseits kann der Reaktionsdruck nicht beliebig erhöht werden. Polymerisationen bei 30 bar sind möglich und führen schon nach kurzen Zeiten zu hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten. Jedoch können hier keine Zwischenproben genommen werden. Die Emulsion ist weniger stabil und neigt zu einem frühzeitigen Brechen. Im Hinblick auf eine gute Polymerisationskontrolle durch die ITP sind hohe VDF-Massenströme nicht erwünscht, da diese negative Auswirkungen auf die Dispersität zeigen. Dies wird im Laufe dieser Arbeit noch weiter herausgearbeitet. Als niedrigster Reaktionsdruck werden Experimente mit 10 bar durchgeführt. Bei diesem Druck ist eine Polymerisation möglich, jedoch sind lange Versuchszeiten notwendig um vergleichbare Mengen PVDF zu erhalten. Die verhältnismäßig lange Reaktionszeit führt zu hohen Initiatorumsätzen und somit zu Effekten, die auf den Initiatorverbrauch zurückzuführen sind.

Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit hat der Reaktionsdruck Einfluss auf die Größen der Partikel in der Emulsion. Abb. 21 zeigt wie sich eine Änderung des Druckes in Gegenwart eines CTA und ohne Verwendung eines CTA auf den hydrodynamischen Radius der Partikel auswirkt.

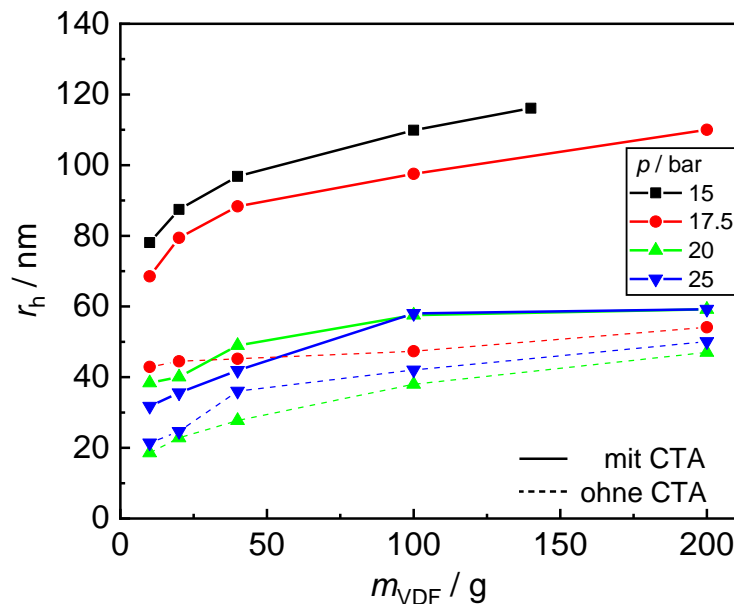


Abbildung 21: Druckabhängigkeit der Partikelgrößen mit und ohne CTA. CTA: $C_4F_8I_2$ (PVDF-94 bis PVDF-97, PVDF-99, PVDF-101, PVDF-102)

Die Experimente mit dem bifunktionellen CTA zeigen mit steigendem Druck eine Zunahme des hydrodynamischen Radius der Partikel von 15 bis 20 bar über die gesamte Reaktion. Eine weitere Steigerung des Druckes auf 25 bar führt im Bereich von geringen Mengen umgesetzten VDF zu leichten Unterschieden in der Größe der Partikel. Ab 100 g umgesetztem VDF zeigen die Partikel bei 20 und 25 bar übereinstimmende hydrodynamische Radien. Für die Reaktionen ohne CTA werden die kleinsten Partikel bei 20 bar beobachtet, die Größten bei 17.5 bar. Die hydrodynamischen Radien der Partikel bei 25 bar Reaktionsdruck liegen zwischen denen der Experimente bei höheren bzw. niedrigeren Drücken, sodass keine eindeutige Tendenz zu beobachten ist. Generell sind die Partikel bei Reaktionen ohne CTA deutlich kleiner als bei Versuchen mit CTA. Dies spricht dafür, dass ein Teil der CTA-Moleküle als Emulgator fungieren.

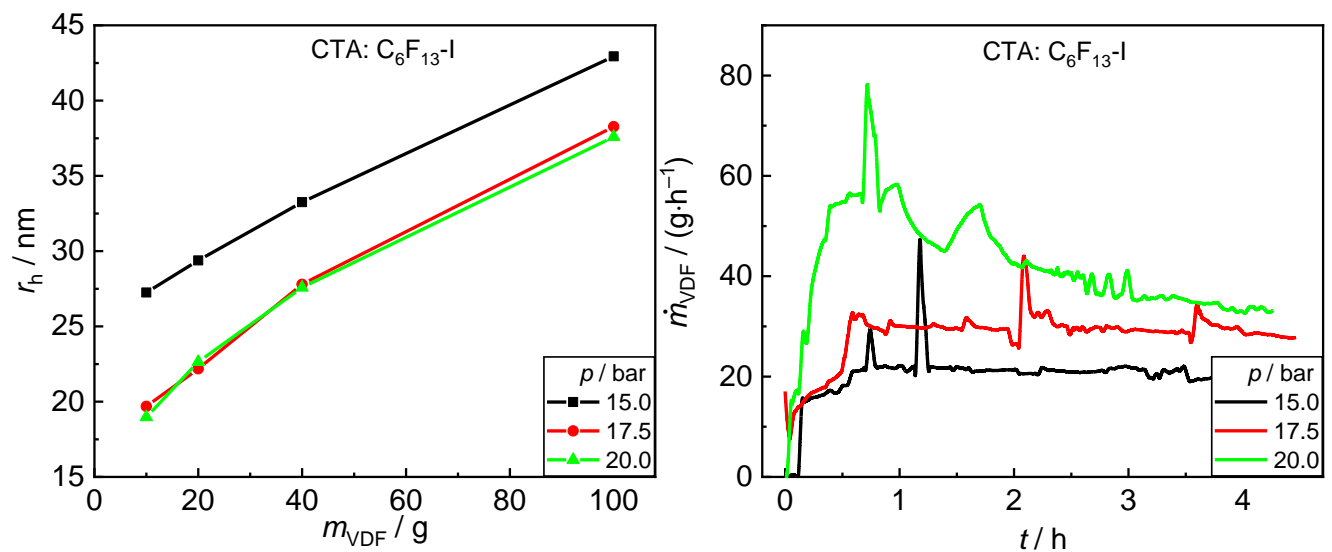


Abbildung 22: Druckabhängigkeit der Partikelgrößen (links) und VDF-Feed (rechts). CTA: C₆F₁₃I (P114-116)

Das zuvor für das bifunktionelle CTA beschriebene Verhalten kann auch für Polymerisationen mit dem einfach funktionellen CTA C₆F₁₃I beobachtet werden. Wie in Abb. 22 (links) zu sehen nimmt die Partikelgröße im Polymerisationsverlauf zu. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass mit einem Druck von 20 und 17.5 bar deutlich kleinere Radien gemessen werden als mit 15 bar. Der VDF-

Feed (Abb. 22, rechts) steigt auch mit zunehmenden Druck an. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem zuvor beschriebenen Verhalten für $C_4F_8I_2$ als CTA. Eine Reduzierung des Drucks von 17.5 bar auf 15 bar führt nicht zu kleineren Partikeln. Dies deutet auf eine kritische minimale Partikelgröße hin. Der höhere VDF-Zustrom bei 17.5 bar ist auf die größere Monomerkonzentration in den Partikeln und der daraus resultierenden gesteigerten Polymerisationsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen, gesammelten Erfahrungen und einer Vielzahl von weiteren Versuchen (vgl. Anhang) zu verschiedenen Abhängigkeiten und deren gegenseitige Beeinflussung (Druck, Temperatur, Rührwerk, Initiorkonzentration, Auswahl des CTA, Konzentration des CTA, Ablauf der Komponenten Zuführung in den Reaktor und Start der Polymerisation) wurden Reaktionsbedingungen und hierzu passende Rezepturen abgeleitet. Als bislang optimale Rezeptur und Polymerisationsparameter für kontrolliertes Wachstum wurde Folgendes ermittelt: $V_{H_2O} = 1100 \text{ mL}$, Wasser Vorbereitung wie in der Durchführung beschrieben, $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, Drehzahl $f_{\text{rot}} = 250 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, Schrägblattrührer (Nr. 4), $p = 20 \text{ bar}$, $c_{\text{Initiator}} = 2.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{CTA}, C_4F_8I_2} = 6.09 - 24.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Emulgator}} = 8.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Das Zusammenspiel dieser Parameter liefert eine stabile Emulsion mit ausreichenden Polymerisationsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig niedrigen Dispersitäten.

4.1.2 Verbesserung der Molmassenkontrolle mittels ITP für die VDF Polymerisation

Für die halbkontinuierliche Polymerisation von VDF ist es gelungen eine gute Kontrolle durch die ITP-Technik zu etablieren, wie Abb. 23 zeigt. Für drei verschiedene Konzentrationen des bifunktionellen CTA I-C₄F₈-I wird ein nahezu lineares Kettenwachstum mit der umgesetzten Menge VDF gezeigt. Mit zunehmender CTA-Konzentration sinkt erwartungsgemäß die Molmasse.

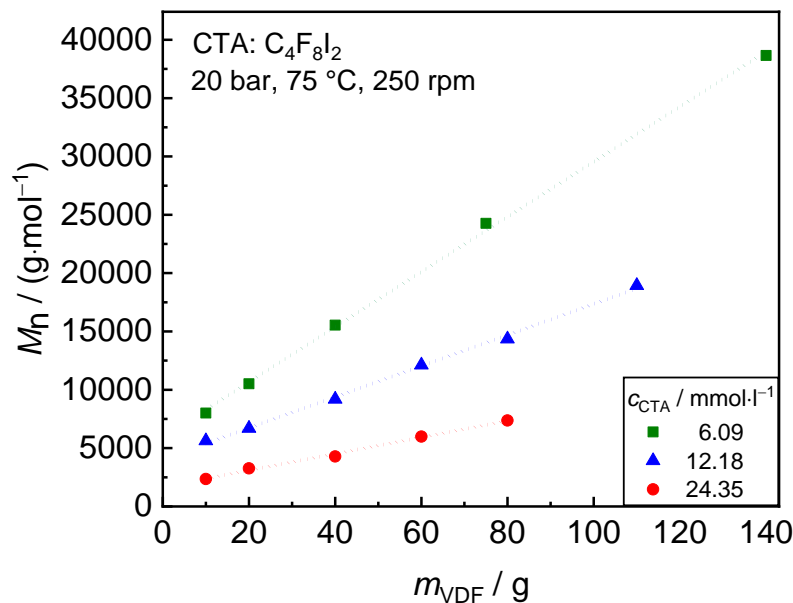


Abbildung 23: Lineares Wachstum von M_n mit umgesetzter Menge VDF für unterschiedliche CTA Konzentrationen c_{CTA} . 20 bar, 75 °C, 250 rpm, 0.69 g·L⁻¹ Initiator (PVDF-127 bis PVDF-129)

Ein weiteres Kriterium für eine kontrolliert radikalische Polymerisation ist eine geringe Dispersität der MWD. Dieses ist, wie Abb. 24 (links) zeigt, für die zuvor diskutierten Versuche bis zu einer umgesetzten Menge von 140 g VDF gewährleistet. In diesem Bereich liegen die Dispersitäten unter 1.5. Abb. 24 (rechts) zeigt die dazugehörigen MWD im Polymerisationsverlauf für einen Versuch mit $c_{\text{CTA}} = 6.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Verteilungen sind monomodal, schmal und mit steigendem VDF-Umsätzen zu höheren Molmassen verschoben.

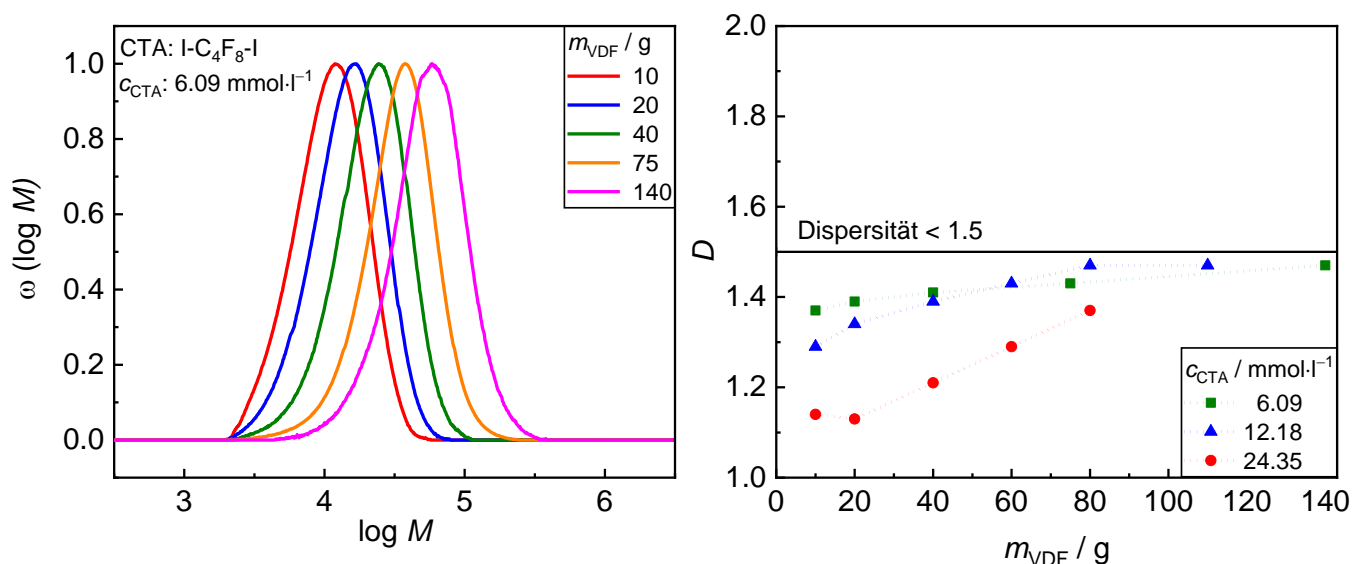


Abbildung 24: Entwicklung der Dispersität mit umgesetzter Menge VDF (rechts) und MWD zum Versuch mit c_{CTA} : 6.09 mmol·L⁻¹ (links). (PVDF-127 bis PVDF-129)

Auffällig ist jedoch, dass eine Extrapolation der Fit-Geraden aus Abb. 23 für keine der CTA Konzentrationen im Ordinatenabschnitt mit der Molmasse des CTA übereinstimmt. Die Probenentnahme beginnt bei einer umgesetzten Menge VDF von 10 g. Da während eines Versuches experimentell bedingt nicht beliebig viele Proben entnommen werden können und zu Beginn der Polymerisation noch nicht verbrauchtes CTA vorliegt, werden in der Regel keine früheren Proben entnommen. Für die Betrachtung der Initialisierungsphase der ITP werden jedoch zusätzliche Versuche mit frühen Probennahmen durchgeführt. Die experimentellen Befunde zum Wachstumsverhalten der Polymerketten und zeitlichen Verlauf der umgesetzten Menge VDF zu frühen Zeitpunkten der Polymerisation werden in Abb. 25 vorgestellt.

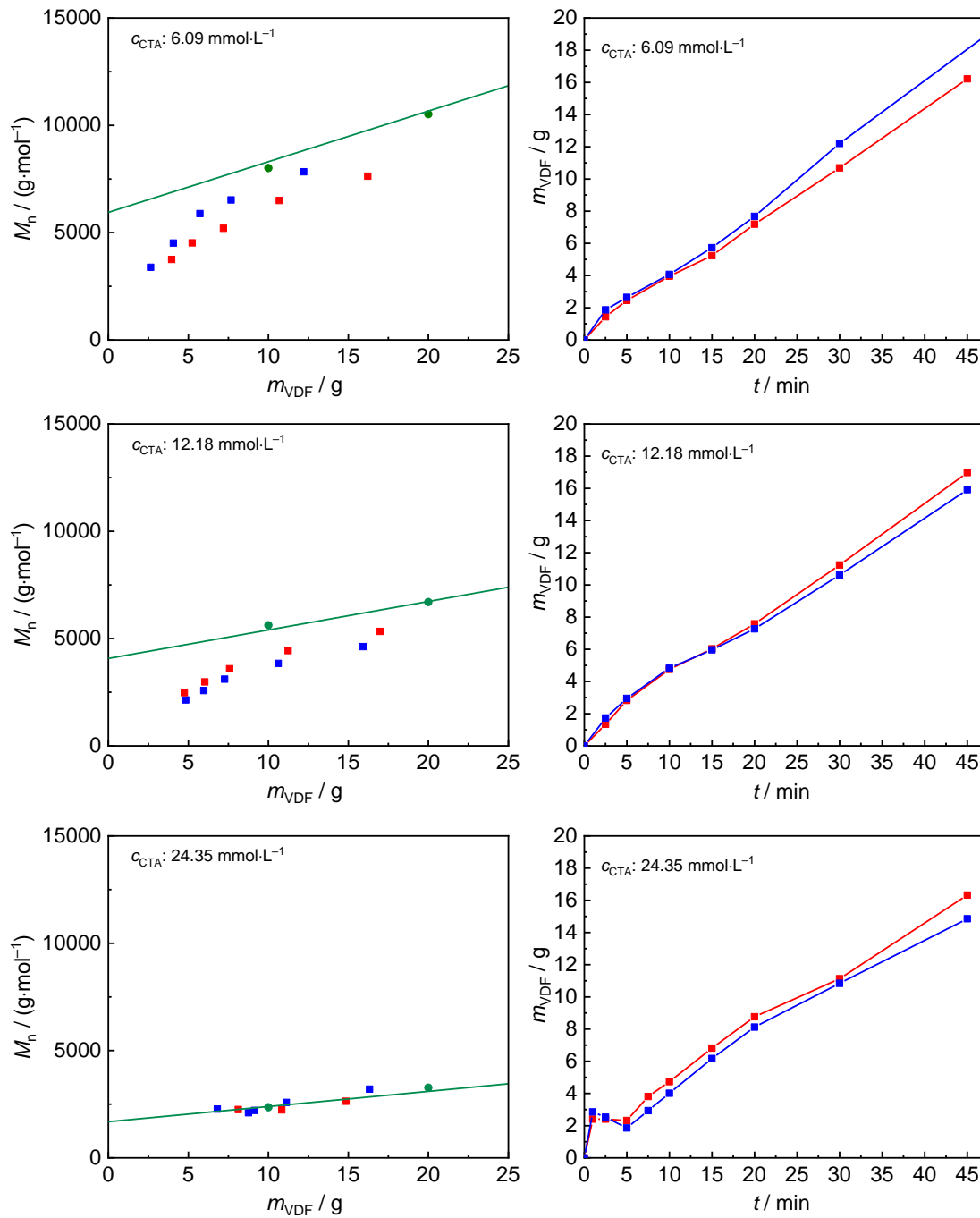


Abbildung 25: Entwicklung der Molmassen (links) und der polymerisierten Menge VDF (rechts) zu Beginn der Polymerisation bei verschiedenen CTA-Konzentrationen. Die grüne Gerade links zeigt den linearen Fit durch Molmassen bei höheren VDF Verbräuchen und den approximierten Ordinatenabschnitt. (PVDF-157 bis PVDF-162)

Die grünen Geraden zeigen die Extrapolation der Daten, der in Abb. 25 vorgestellten Versuche mit unterschiedlichen CTA Konzentrationen. Die experimentellen Daten aus den Untersuchungen der Anfangskinetik (blaue und rote Symbole in der Abbildung) zeigen, dass zu Beginn der Polymerisation kein linearer Zusammenhang zwischen M_n und umgesetzter Menge VDF besteht. Für die CTA-Konzentrationen 6.09 und 12.18 mmol·L⁻¹ wird dies besonders deutlich. Bei einer c_{CTA} von 24.35 mmol·L⁻¹ verläuft die Polymerisation so langsam, dass im untersuchten Bereich kaum Unterschiede sichtbar sind. Daten zu noch früheren Zeitpunkten sind experimentell nicht zugänglich. Die Ergebnisse für die geringeren CTA Konzentrationen zeigen, dass die Molmassen sich langsam dem linearen Bereich der Molmassen von höheren Umsätzen (grüne Linie) annähern. Die rechte Seite der Abb. 25 zeigt die Entwicklung der polymerisierten Menge VDF zu frühen Zeiten. Bei den CTA-Konzentrationen 6.09 und 12.18 mmol·L⁻¹ geht der Verlauf nach 15 Minuten in einen linearen für halbkontinuierliche Fahrweise typischen Verlauf über. Dies deutet darauf hin, dass zuerst VDF-Monomer in den mit Monomer gequollenen Mizellen polymerisiert und anschließend der Stofftransport einsetzt. Es liegt nun eine kontinuierliche Monomerversorgung vor. Aufgrund der Molmassenentwicklung ist davon auszugehen, dass zu Beginn der Polymerisation eine Abweichung des Wachstumsverhalten in der ITP vorliegt. Für ein besseres Verständnis der experimentellen Befunde werden Simulationen (Kapitel 4.3) durchgeführt.

Steigerung der Kontrolle mittels Reduktion des Drucks

In einer weiteren Versuchsreihe wird untersucht, ob mit einem niedrigeren Druck die Kontrolle des Wachstums insbesondere zu Beginn der Polymerisation verbessert werden kann. Durch die geringere Monomerkonzentration sollte, bei gleichen CTA-Konzentrationen, ein günstigeres Verhältnis von Monomer zu CTA vorliegen. Durch die daraus resultierenden niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeiten steht mehr Zeit für die Einstellung des ITP Gleichgewichts zur Verfügung. Die Resultate sind in Abb. 26 dargestellt.

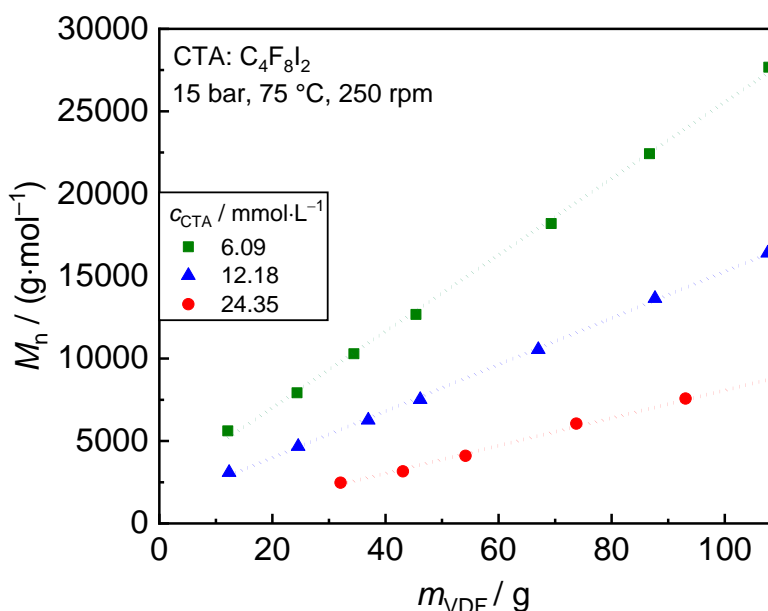


Abbildung 26: Lineares Wachstum von M_n mit umgesetzter Menge VDF für unterschiedliche CTA Konzentrationen c_{CTA} . 15 bar, 75 °C, 250 rpm, $0.69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Initiator. (PVDF-164 bis PVDF-166)

Wie bei den Versuchen mit 20 bar steigt M_n mit dem Umsatz linear an. Abb. 27 (linke Seite) zeigt die Entwicklung der MWD der Reaktion mit $c_{CTA} = 12.18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Dispersität liegt nach 100 g polymerisiertem VDF bei 1.41 und somit kann von einer guten Kontrolle ausgegangen werden. Der direkte Vergleich der Entwicklung von M_n mit dem Umsatz der Polymerisationen bei 20 und 15 bar ist in Abb. 27 (rechte Seite) dargestellt. Für alle untersuchten CTA-Konzentrationen liegen die Molmassen der Polymerisationen bei 15 bar unter denen von 20 bar. Dies kann auf die geringere Monomerkonzentration zurückgeführt werden. Die Fit-Geraden zeigen ähnliche Steigungen für unterschiedliche CTA-Konzentrationen. Die Steigungen dieser Geraden geben Auskunft über Anzahl der wachsenden Ketten. Dies spricht für eine gute Kontrolle durch das CTA, unabhängig vom Polymerisationsdruck im Bereich von 15 bis 20 bar.

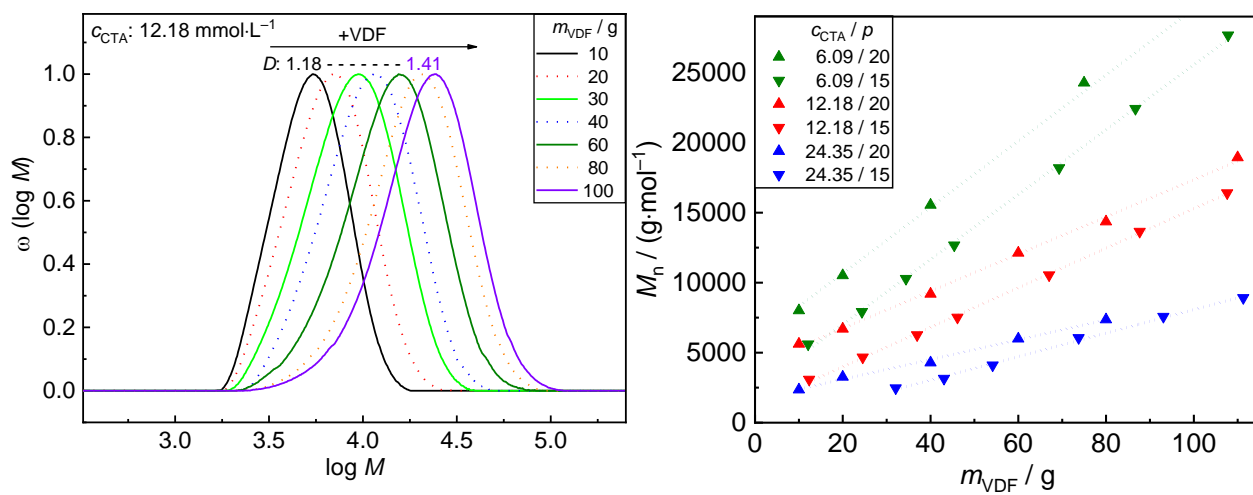


Abbildung 27: Entwicklung der MWDs mit steigender Menge umgesetzten VDF (links, 15 bar) und Vergleich der Molmassenentwicklung bei 15 und 20 bar (rechts). (PVDF-164 bis PVDF-166)

Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Polymerisation

Im Folgenden wird der Einfluss der Initiatorkonzentration bei zwei unterschiedlichen CTA-Konzentrationen betrachtet. Abb. 28 links zeigt die Ergebnisse in Gegenwart einer CTA-Konzentration von 6.09 links und rechts von 12.16 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

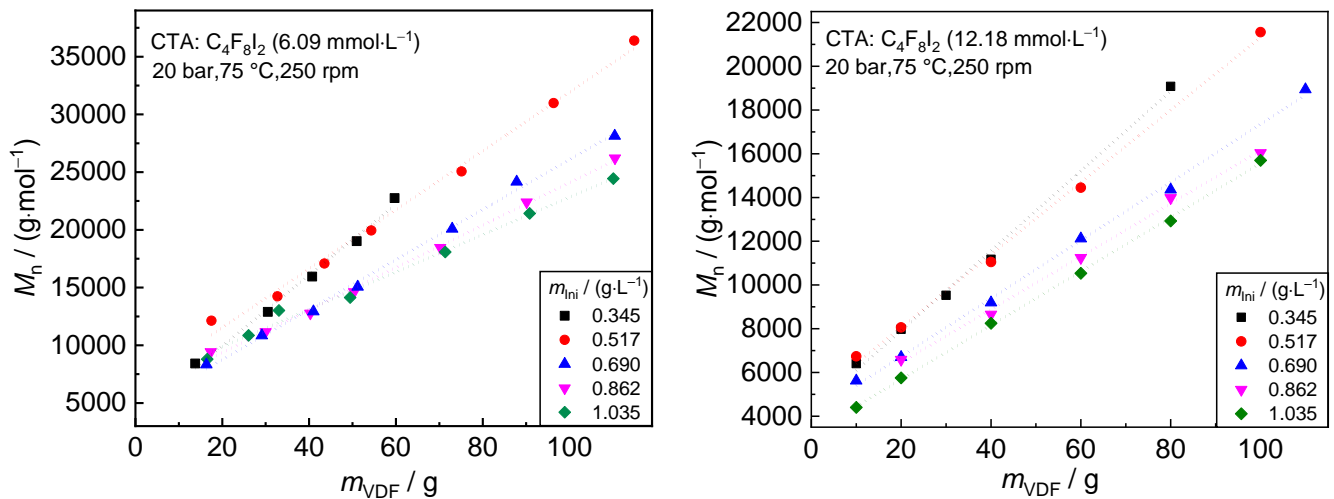


Abbildung 28: Einfluss der Initiatorkonzentration auf M_n im Polymerisationsverlauf mit $c_{\text{CTA}} = 6.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ links (PVDF-134 bis PVDF-137) und $c_{\text{CTA}} = 12.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (PVDF-141 bis PVDF-143, PVDF-145, PVDF-146) rechts.

Bei der Variation der Initiatormenge und konstanter CTA-Konzentration ist zu beobachten, dass die zwei geringsten Konzentrationen ($m_{\text{ini}} = 0.345$ und $0.517 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) ein abweichendes Verhalten zeigen. Hier steigt M_n stärker mit der umgesetzten Menge VDF an als bei den höheren Initiatorkonzentrationen. Des Weiteren ist fast kein Unterschied zwischen den Anstiegen zu erkennen. Da ein linearer Zusammenhang zwischen M_n und der umgesetzten Menge VDF besteht, ist davon auszugehen, dass die Terminierung vernachlässigbar ist. Zwischen 0.690 und $1.035 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ wird für eine CTA-Konzentration eine Separation der Anstiege durch verschiedene Initiator Mengen deutlich. Die Fit-Geraden zeigen ähnliche Steigungen und werden mit steigender Menge an Initiator parallel zu geringen Molmassen verschoben. Dies entspricht den Erwartungen.

Durch höhere Initiator Mengen werden mehr Radikale gebildet. Dies ist auch in den VDF-Verbrauchskurven in Abb. 29 zu erkennen. Für beide CTA-Konzentrationen führt die niedrigste Initiatormenge von $0.345 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ zum geringsten VDF-Massenstrom von $\sim 20 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ($c_{\text{CTA}} = 6.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) bzw. $\sim 12 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ($c_{\text{CTA}} = 12.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Mit zunehmender Menge Initiator steigt auch der VDF-Massenstrom auf $\sim 30 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ($c_{\text{CTA}} = 6.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) bzw. $\sim 20 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ($c_{\text{CTA}} = 12.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Der regelnde Einfluss des CTA steigt wie zu erwarten mit der Konzentration. Für die höhere CTA-Konzentration (Abb. 29, rechts) ist der Einfluss der Initiatormenge zwischen 0.517 und $1.035 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ eher gering ausgeprägt, korreliert aber mit der Menge an eingesetztem Initiator. Mit einer Steigerung der Initiatormenge kommt es zu einer Veränderung des Verhältnisses zwischen Initiator und CTA. Es stehen mehr Radikale der gleichen Anzahl an CTA-Molekülen gegenüber. Dies führt zu einer Abnahme der Kontrolle und kann durch einen Anstieg der Dispersitäten bestätigt werden. Abb. 30 (rechts) zeigt die Entwicklung der Dispersitäten für verschiedene Initiatorkonzentrationen im Polymerisationsverlauf. Grundsätzlich steigen für alle Ausgangsmengen die Dispersitäten im Polymerisationsverlauf. Die größten Dispersitäten (bis zu 1.8) resultieren aus den Versuchen mit der höchsten Initiatormenge. Eine mittlere Initiatorkonzentration von $0.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ führt im gesamten Polymerisationsverlauf zu den niedrigsten Dispersitäten von ~ 1.38 (10 g VDF) bis 1.53 (110 g). Mit $0.517 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ APS werden nur geringfügig höhere Dispersitäten (1.45-1.55) erhalten. Die zugehörigen MWD (Abb. 30, links) zeigen eine Verschiebung im Polymerisationsverlauf zu höheren Molmassen. Um PVDF mit geringen Dispersitäten bis hin zu hohen Mengen an umgesetzttem VDF zu erhalten, wird eine APS-Konzentration von $0.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ als optimal angesehen.

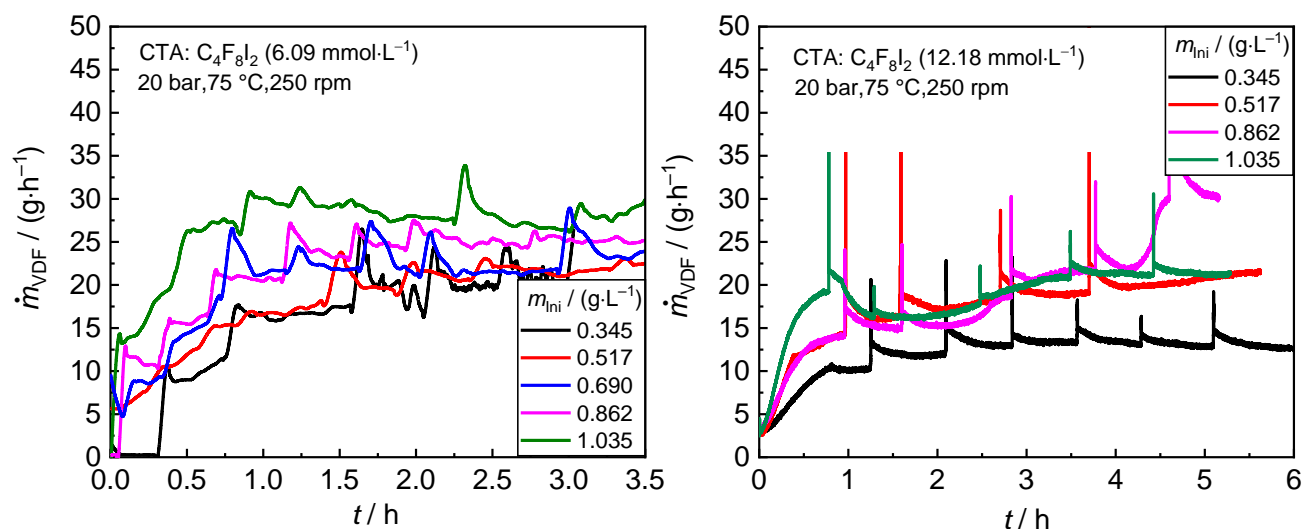


Abbildung 29: Auswirkung variierender Initiatorkonzentrationen auf den VDF-Verbrauch mit $c_{\text{CTA}} = 6.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links) und $12.18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts). (PVDF-134 bis PVDF-137, PVDF-141 bis PDVF-143, PVDF-145 bis PVDF-146)

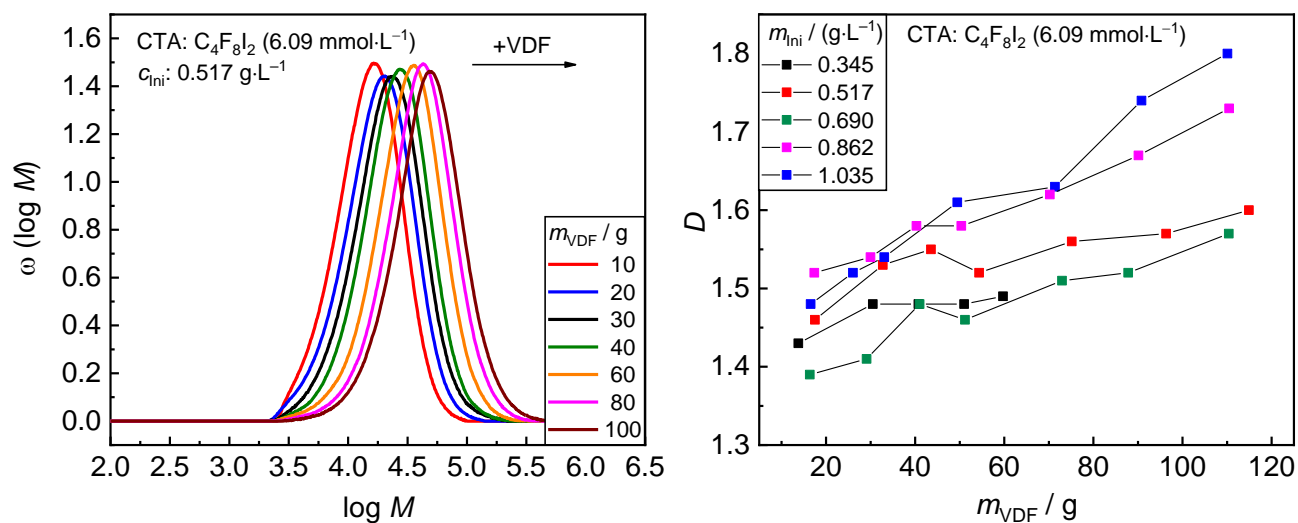


Abbildung 30: Entwicklung der MWD bei einer Initiatorkonzentration von $0.517 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c_{\text{CTA}} = 6.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links) und Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Entwicklung der Disparitäten im Polymerisationsverlauf (rechts). (PVDF-134 bis PVDF-137)

Neben der Variation der Initiatorkonzentration wird zusätzlich ein anderer Initiator verwendet. Bei Kaliumperoxodisulfat (KPS) handelt es sich wie bei APS um einen thermisch zerfallenden Initiator. Bis auf das Kation (K^+ bzw. NH_4^+) sind beide Initiatoren identisch. Zum Vergleich der beiden Initiatoren wird mit gleichen Initiatorkonzentrationen gearbeitet unter Verwendung zweier CTA-Konzentrationen. Die Initiatorkonzentration beträgt $2.74 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ APS bzw. KPS. Den Vergleich der zahlenmittleren Molmassen zeigt Abb. 31 links und die Auswirkung auf den Monomerumsatz Abb. 31 rechts.

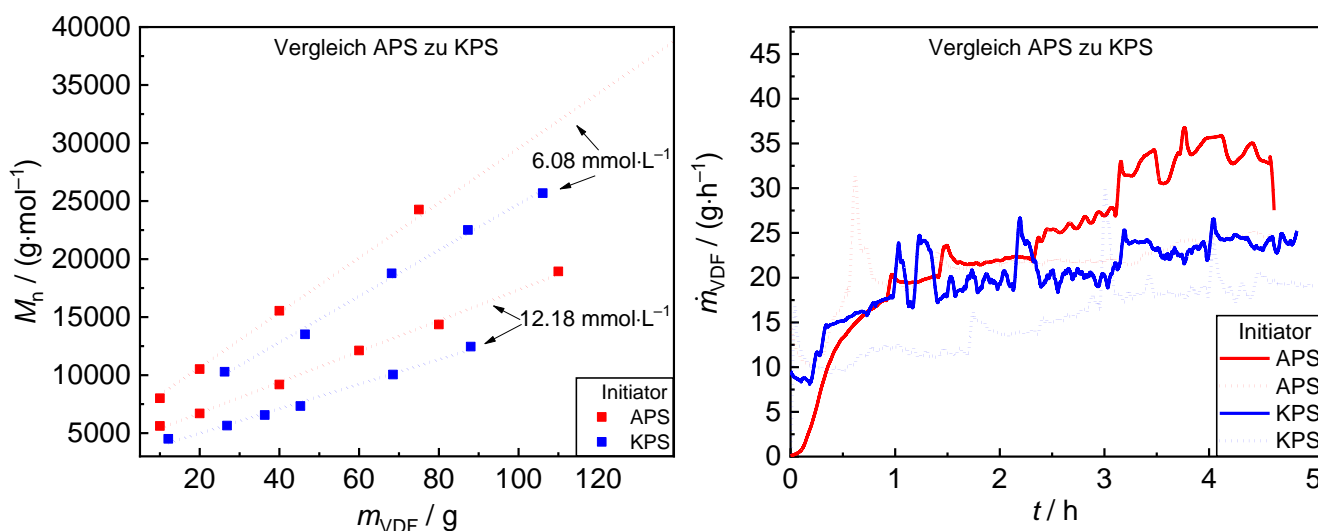


Abbildung 31: Vergleich von APS und KPS als Initiator bei verschiedenen c_{CTA} . Links: Einfluss auf M_n im Polymerisationsverlauf, rechts: Einfluss auf \dot{m}_{VDF} . Linie = 6.08; gepunktet = 12.16 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $C_4F_8I_2$. c_{APS} bzw. $c_{KPS} = 2.74 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (KPS: PVDF-155, PVDF-156; APS: PVDF-128, PDVF-129)

Im direkten Vergleich wird deutlich, dass mit APS für beide CTA-Konzentrationen höhere Molmassen erreicht werden. Gleiches gilt für den VDF Massenstrom. APS als Initiator führt sowohl mit 6.08 als auch in Gegenwart von $12.16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CTA zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten. Die Reaktion mit APS mit der kleinen CTA-Konzentration ist ähnlich schnell, wie die Reaktion mit KPS und der großen CTA-Konzentration.

Einfluss der Polymerisationstemperatur

Ein weiterer wichtiger Prozessparameter ist die Polymerisationstemperatur. Dieser Parameter ist nicht nur aus energetischer Sicht interessant, sondern hat auch einen direkten Einfluss auf die Bildung der Radikale des thermisch zerfallenden Initiators APS. Unter Variation der Temperatur bei gleichbleibender Rezeptur stellen sich verschiedene Verhältnisse zwischen Radikalen und CTA-Molekülen ein. Dies wirkt sich wiederum auf die Molmasse und die Polymerisationsgeschwindigkeit aus.

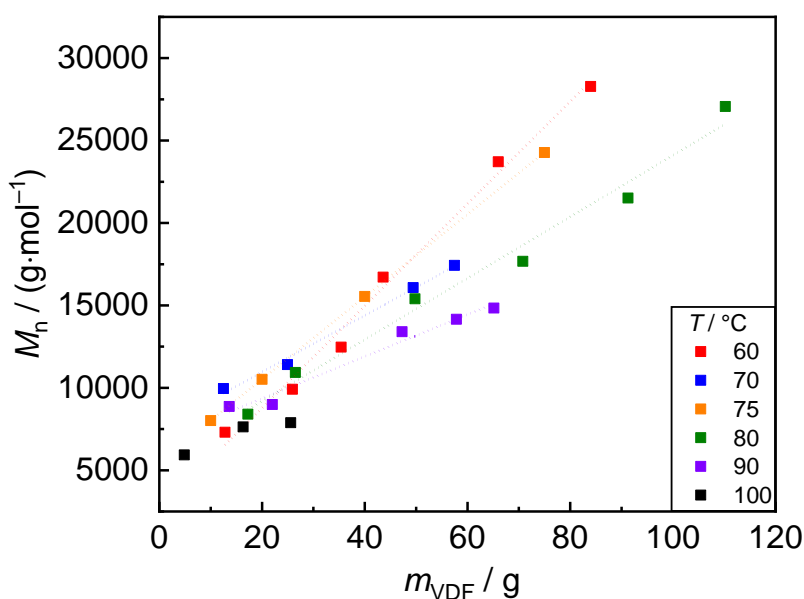


Abbildung 32: Auswirkung verschiedener Polymerisationstemperaturen auf die Entwicklung von M_n mit steigendem VDF-Umsatz bei 20 bar und $c_{\text{CTA}} = 6.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. (PVDF-149 bis PVDF-153)

Wie die Molmassen durch unterschiedliche Polymerisationstemperaturen beeinflusst werden, zeigt Abb. 32. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Molmassen zu Beginn der Polymerisation dicht zusammenliegen: zwischen $\sim 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\sim 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Es ist kein eindeutiger Trend ersichtlich. Mit fortschreitender Polymerisation wird jedoch ein Trend sichtbar: Hohe Temperaturen führen zu niedrigen Molmassen und niedrige Polymerisationstemperaturen zu hohen Molmassen. Nach Polymerisation von 70 g VDF liegen die Molmassen deutlich weiter auseinander als zu Beginn. So weist das Polymer, welches bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert

wurde eine Molmasse von $\sim 14000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Wird hingegen mit einer deutlich niedrigeren Temperatur von 60°C polymerisiert, weist das Polymer zu diesem Zeitpunkt eine um $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Molmasse von $24000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf. Dies lässt sich auf unterschiedliche Radikalkonzentrationen zurückführen. Bei höheren Temperaturen zerfällt mehr Initiator und es stehen mehr Radikale zur Verfügung. Durch die erhöhte Radikalzahl können mehr CTA-Moleküle aktiviert werden und somit die Kontrolle über die Kettenabbruchereignisse gesteigert werden. Besonders deutlich wird der Temperatureffekt bei der Polymerisation bei 100°C . Es werden die niedrigsten Molmassen erhalten, jedoch endet die Polymerisation aufgrund vollständiger Initiatorzersetzung bereits nach ca. 1.25 h, wie Abb. 33 rechts zeigt. Diese Abbildung stellt eine Verbindung zwischen Reaktionstemperatur und Polymerisationsgeschwindigkeit dar. Mit steigender Temperatur steigt auch die Polymerisationsgeschwindigkeit besonders zu Beginn der Polymerisation schnell an. Mit niedrigeren Temperaturen kann der VDF-Zustrom und somit die Polymerisationsgeschwindigkeit über mehrere Stunden nahezu konstant gehalten werden. Die zum Teil stark ausgeprägten Ausschläge sind auf die Probenentnahmen zurückzuführen. Welchen Einfluss die Temperatur auf die Dispersitäten der gebildeten Polymere besitzt, zeigt die linke Seite von Abb. 33. Bis auf die niedrigste Polymerisationstemperatur von 60°C , liegen die Dispersitäten nahe bei 1.5 im gesamten Polymerisationsverlauf. Die zahlenmittlere Molmasse zeigt auch für den Versuch mit $T = 60^\circ\text{C}$ einen linearen Anstieg mit der umgesetzten Menge VDF. Die Dispersität jedoch steigt bis auf 3.5 bei 80 g umgesetzten VDF an. Dies zeigt, dass zwar eine Polymerisation bei 60°C möglich ist, jedoch die Reaktion der wachsenden Ketten mit den CTA-Molekülen weniger wahrscheinlich wird und somit die Kontrolle durch die ITP sinkt. Bei zu hohen Temperaturen zerfällt der Initiator so schnell, sodass keine langen Versuchsdauern ohne Nachdosierung des Initiators möglich sind. Eine stoßweise Nachdosierung würde zu einem inhomogenen Produkt führen. Als optimale Polymerisationstemperatur erweist sich, für die Kontrolle durch die ITP bei der verwendeten Rezeptur, 75°C .

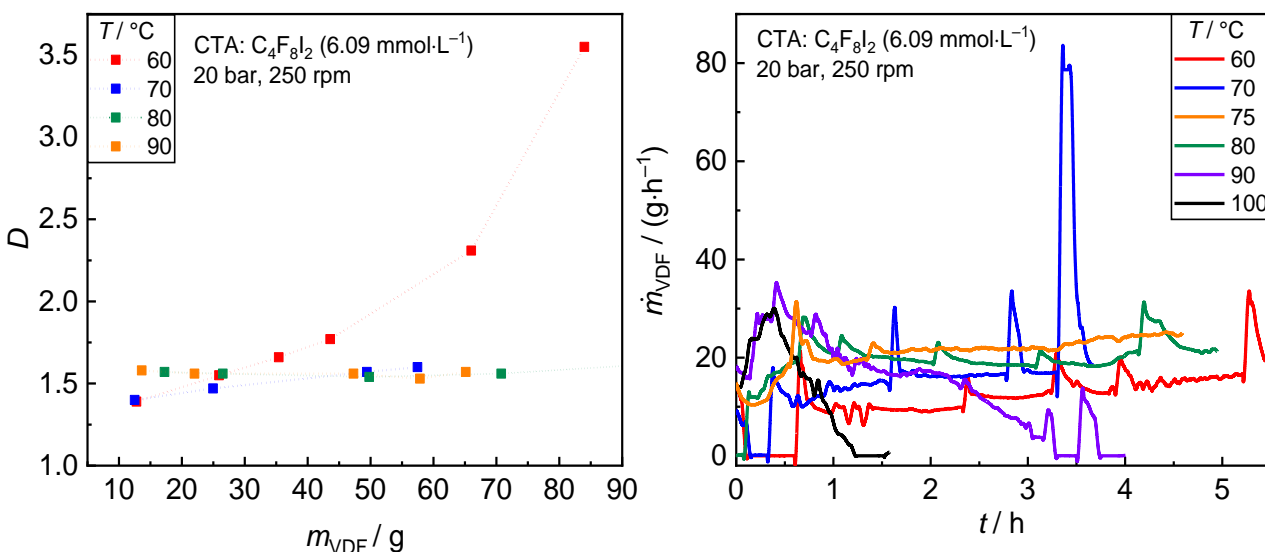


Abbildung 33: Entwicklung der Dispersität (links) und \dot{m}_{VDF} im Polymerisationsverlauf (rechts) bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen. (PVDF-149 bis PVDF-153, PVDF-129)

Betrachtung der ITP in Emulsion mit einem einfach funktionellen CTA

Neben dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten CTA I- C_4F_8 -I mit zwei funktionellen Endgruppen wurden auch Versuche mit dem einfach funktionellen CTA C_6F_{13} -I durchgeführt. In Abb. 21 wurde bereits gezeigt, wie sich die Partikelgröße während einer Polymerisation bei verschiedenen Drücken und CTA-Konzentrationen ändert. Nachfolgend wird gezeigt, welche Resultate sich mit diesem CTA in der ITP von VDF erzielen lassen. Um die Ergebnisse mit denen des bifunktionellen CTA vergleichen zu können, wird mit gleichen Versuchsbedingungen und Konzentrationen gearbeitet. Der Polymerisationsdruck der vorgestellten Ergebnisse beträgt 20 bar.

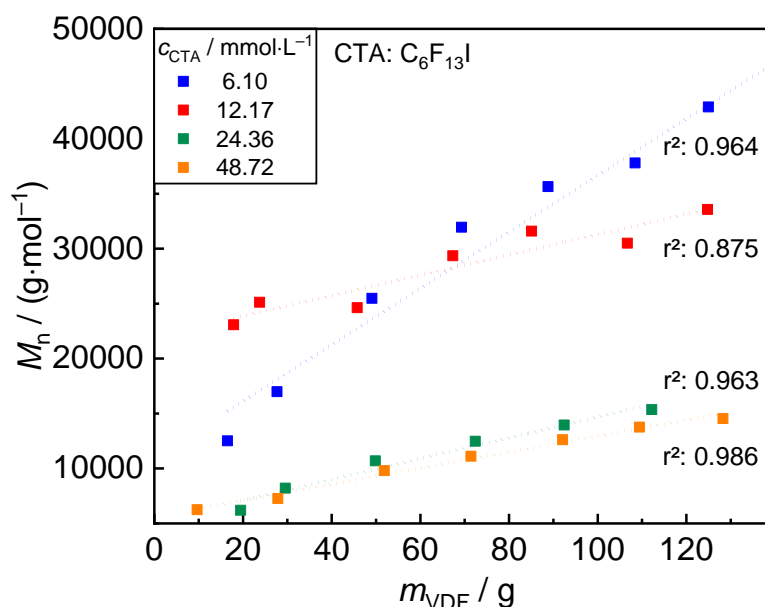


Abbildung 34: Entwicklung von M_n im Polymerisationsverlauf mit einem einfach funktionellen CTA ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$) bei verschiedenen CTA-Konzentrationen ($p = 20$ bar). (PVDF-173 bis PVDF-176)

Der Anstieg von M_n mit der umgesetzten Menge VDF für verschiedene CTA-Konzentrationen ist in Abb. 34 gezeigt. Der Vergleich der Entwicklung der zahlenmittleren Molmassen für die Reaktionen mit einer CTA-Konzentration von $48.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (gelbe Kurve Abb. 34) und $24.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (grüne Kurve Abb. 34) zeigt vernachlässigbare Unterschiede in den erzielten zahlenmittleren Molmassen im Polymerisationsverlauf. Die Entwicklung der Dispersitäten (Abb. 35 links) ist für diese Versuche ebenfalls nahezu identisch und zeigt nur einen geringen Anstieg der Dispersitäten im Polymerisationsverlauf auf 1.55. Somit kann gezeigt werden, dass mit einer CTA-Konzentration von $24.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine gute Kontrolle der Kettenabbruchereignisse erzielt werden kann und eine Erhöhung der eingesetzten Menge CTA zu keiner Verbesserung dieser führt. Eine Halbierung der CTA-Konzentration von $24.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf $12.17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rote Kurve) hat dahingegen einen deutlich sichtbaren Einfluss auf die zahlenmittlere Molmasse. Diese ist bei der geringeren CTA-Konzentration etwa dreimal so hoch. Die Entwicklung der Dispersitäten zeigt für die Reaktion mit einer CTA-Konzentration von $12.17 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, dass diese von 1.55 (20 g umgesetztes VDF) auf 3.0 (120 g umgesetztes VDF) steigt. Dies spricht für eine

schlechte Kontrolle durch das verwendete CTA. Eine weitere Halbierung der CTA-Konzentration auf $6.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (blaue Kurve Abb. 34 und Abb. 35 links) zeigt einen linearen Anstieg von M_n im Verlauf der Reaktion. Die Entwicklung der Dispersitäten zeigt jedoch für diesen Versuch einen Anstieg auf über 3.5, sodass eine schlechte Kontrolle der Terminierungsereignisse gegeben ist.

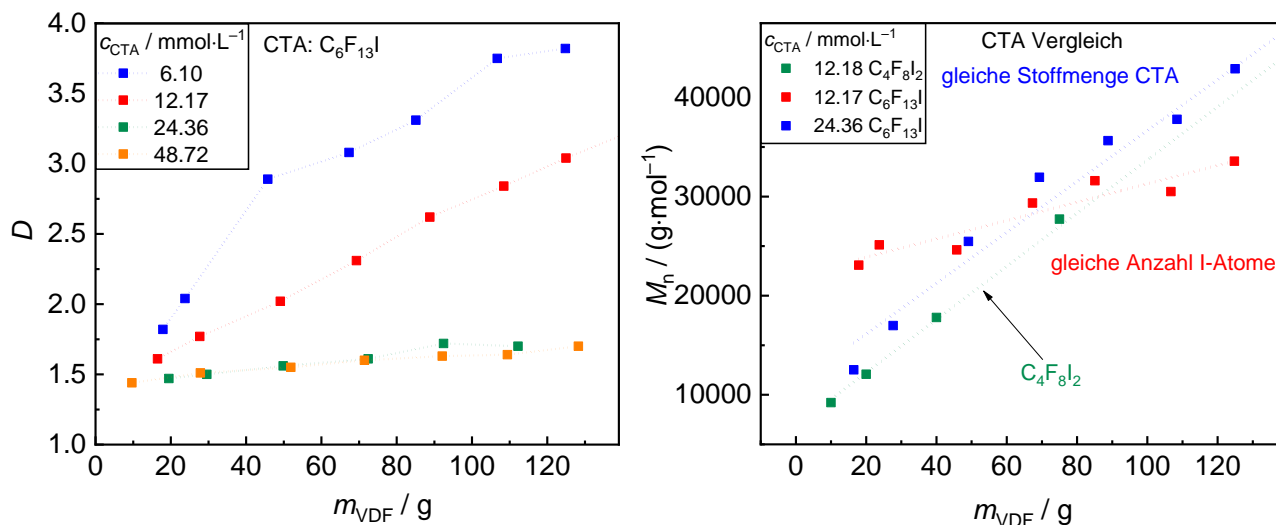


Abbildung 35: Entwicklung der Dispersitäten im Polymerisationsverlauf bei variierender c_{CTA} (links) (P173-176) und Vergleich des bifunktionellen CTA (grün) (P128) mit einem einfachfunktionellen CTA (blau, gleiche Stoffmengen CTA, rot gleich Anzahl I-Atome).

Das bifunktionelle CTA weist bei gleicher Konzentration ($12.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) eine deutlich bessere Kontrolle auf. Der Vergleich ist in Abb. 35, rechts zu sehen. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich bei gleicher Anzahl von I-Atomen. Es zeigt sich, dass für eine ähnliche Kontrolle die doppelte Menge CTA eingesetzt werden muss. Bei gleichen Konzentrationen ist ein deutlicher Unterschied (rote und grüne Linie) im Wachstumsverhalten zu erkennen. Eine ausführliche kinetische Betrachtung dieses Verhaltens und die damit verbundene Erklärung erfolgt später in Kapitel 4.3. Ist eine gute Kontrolle über das Wachstum bzw. ein engverteiltes PVDF das Ziel, sollte $\text{I-C}_4\text{F}_8\text{-I}$ als CTA verwendet werden. Mit $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-I}$ wird eine geringere Kontrolle erreicht, jedoch zeichnen sich die so hergestellten Polymere durch nur eine I-Endgruppe aus (PVDF-I). Dieses Polymer ist besonders für weiterführende Modifizierungen wie den Aufbau von A-B-Blockcopolymeren geeignet.

4.2 RITP zur Molmassenkontrolle in der Polymerisation von VDF

Die *Reverse Iodine Transfer Polymerization* (RITP)^{111,112} stellt neben der bereits vorgestellten Iod-Transfer Polymerisation mit Perfluoralkyliodiden als CTA eine weitere Technik der kontrolliert radikalischen Polymerisation dar. Im Gegensatz zu den in der ITP eingesetzten Iod-Alkylhalogeniden verzichtet die RITP auf den Einsatz dieser Transferreagenzien, die durch die schwache C-I-Bindung instabil sind. Stattdessen wird elementares Iod (I_2) zur Kontrolle der radikalischen Polymerisation eingesetzt. Diese Variante ist kostengünstig und es kann, wie im vorliegenden Fall von VDF, auf fluorierte CTA verzichtet werden. Unter Umweltschutzgesichtspunkten ist dies ein weiterer Vorteil. Angewendet werden kann die RITP für eine Vielzahl von Monomeren in homogenen und heterogenen Systemen, die Emulsionspolymerisation^{113,114} eingeschlossen. Diese Methode wurde bislang für flüssige Monomer genutzt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Technik nun auf ihre Komptabilität geprüft.

Mechanistisch kann die RITP in zwei Teilschritte untergliedert werden: die Induktionsperiode und die anschließende Polymerisationsperiode (vgl. Abb. 36).

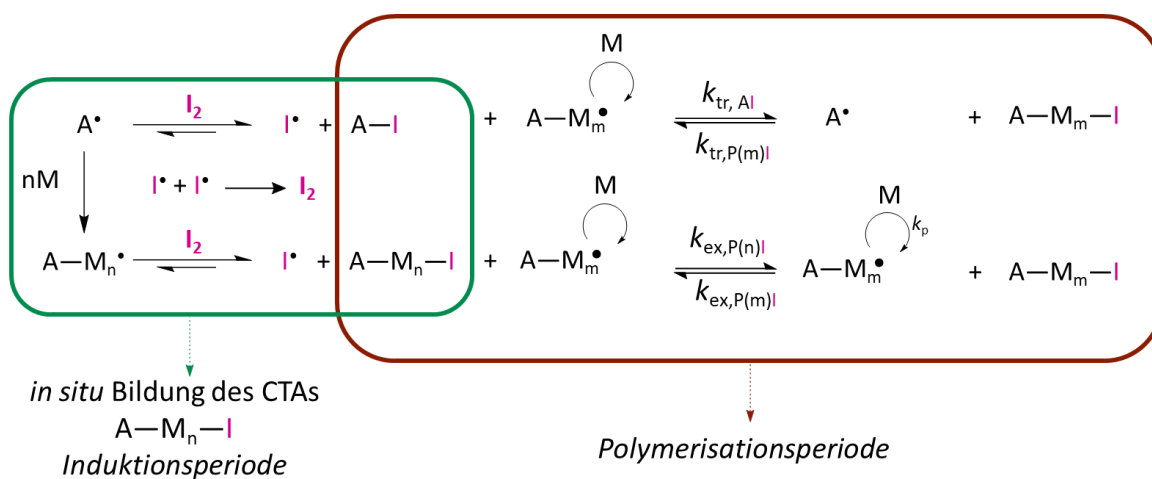


Abbildung 36: Grundschemata des Mechanismus der RITP mit vorgelagerter Induktionsperiode und anschließender Polymerisationsperiode¹¹¹

Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur *in situ* Bildung des Transferreagenzes. Diese Periode dauert an bis das I_2 vollständig umgesetzt ist. Während der Polymerisationsperiode kommt es zu Transferreaktionen in Form eines degenerativen Kettenübertragungs-Mechanismus, ausgehend von dem zuvor gebildeten CTA $A-M_n-I$ (vgl. Abb. 36).

In den nachfolgenden Abb. 37 und 38 wird gezeigt, dass sich die RITP Technik grundsätzlich auch für die halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation von VDF anwenden lässt. Exemplarisch werden drei verschiedene Konzentrationsverhältnisse von Initiator zu eingesetzter Menge $I_{2,\text{fest}}$ vorgestellt. Abb. 37 zeigt den zeitlichen Verlauf des VDF-Massenflusses bei der RITP. In der Induktionsphase bildet sich, wie beschrieben das CTA in situ und es wird nahezu kein VDF umgesetzt. Das Ende der Induktionsphase ist in Abb. 37 für die jeweiligen Versuche durch gestrichelte senkrechte Linien gekennzeichnet. Nach Ablauf der Induktionsperiode beginnt die eigentliche Polymerisation. Dies ist am Anstieg des VDF-Massenstrom (\dot{m}_{VDF}) zu erkennen. Gut sichtbar ist der Polymerisationsverlauf mit einem APS/ I_2 Verhältnis von 2.78 (rote Kurve). Nach ca. 3 h setzt die Polymerisation ein und der VDF Verbrauch steigt auf bis zu $45 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ an. Die Reaktion endet nach 8 h in einem deutlichen Abfall des VDF Massenstroms, da Vermutlich kein Initiator mehr zur Verfügung steht bzw. die inaktiven Spezies überwiegen und keine Aktivierung mehr stattfindet. Wird die I_2 Menge erhöht bzw. weniger Initiator zugegeben (grüne Kurve), verlängert sich die Induktionsperiode signifikant. Erst nach 14.5 h setzt die Polymerisation ein. Auch in der Literatur wurde für die RITP von Methylacrylat eine lange Induktionsdauern von 14 h bis zu 44 h angegeben.^{111,112}

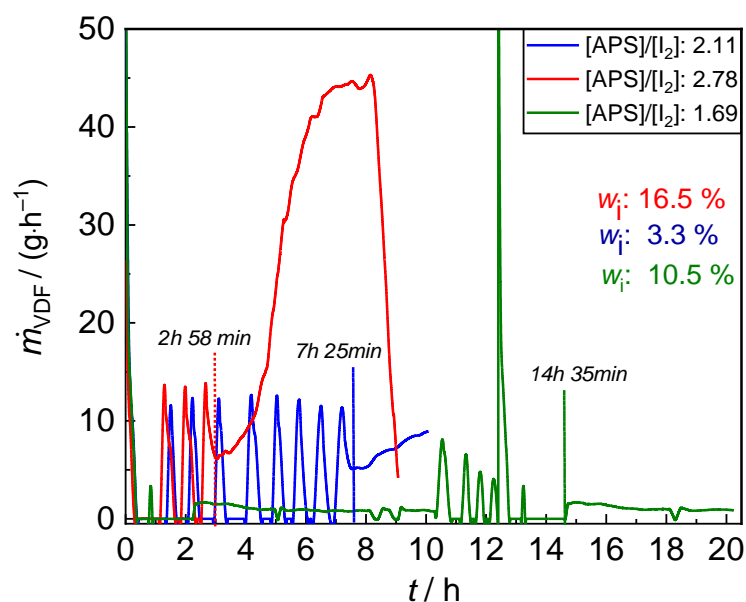


Abbildung 37: Verlauf von \dot{m}_{VDF} bei der RITP von VDF in Emulsion unter Variation des APS/I₂ Verhältnisses. w_i : Feststoffgehalt (PVDF-63, PVDF-64, PVDF-66)

Werden die resultierenden Molmassen (Abb. 38) des erhaltenen PVDF betrachtet, wird deutlich, dass eine Kontrolle stattgefunden hat, denn eine frei radikalische Polymerisation würde schnell zu unlöslichen Polymeren führen. Die durch RITP erhaltenen Molmassen liegen zwischen 15000 und $\sim 111400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ebenfalls kann der erwartete Einfluss der eingesetzten Menge Iod festgestellt werden. Geringere Mengen I₂ führen zu höheren Molmassen (rote Kurve, Abb. 38), die Versuche mit höheren Mengen I₂ bzw. kleinerem Konzentrationsverhältnis Initiator/I₂ sind zu geringeren Molmassen verschoben (grüne Kurve, Abb. 38). Zudem resultiert aus einer größeren Menge I₂ eine geringere Dispersität der Polymere. Dies ist auf eine größere Zahl kontrollierender Spezies zurückzuführen. Weiterhin ist zu beobachten, dass es bei einem Konzentrationsverhältnis von APS/I₂ = 1.69 zur Ausbildung von zwei Fraktionen gekommen ist. Interessant ist hierbei, dass die niedermolekulare Fraktion ein M_n von $\sim 15000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit einer Dispersität von 1.05 aufweist. Dies zeigt, dass mittels RITP eine gute Kontrolle über das Kettenwachstum in der VDF Polymerisation erzielt werden kann. Das Auftreten einer höhermolekularen Fraktion deutet auf zwei Reaktorzonen hin.

Zusammenfassend kann hiermit gezeigt werden, dass die RITP Technik grundsätzlich auch für die Kontrolle der halbkontinuierlichen VDF-Emulsionspolymerisation eingesetzt werden kann. Durch eine geschickte Wahl der Verhältnisse von Initiator und Iod können geringere Dispersitäten erzielt werden. Jedoch muss der Prozess noch optimiert werden beispielsweise hinsichtlich der Durchmischung. Aufgrund der langen Reaktionszeiten wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, da der Reaktionsaufbau nicht unbeaufsichtigt über Nacht in Betrieb sein kann.

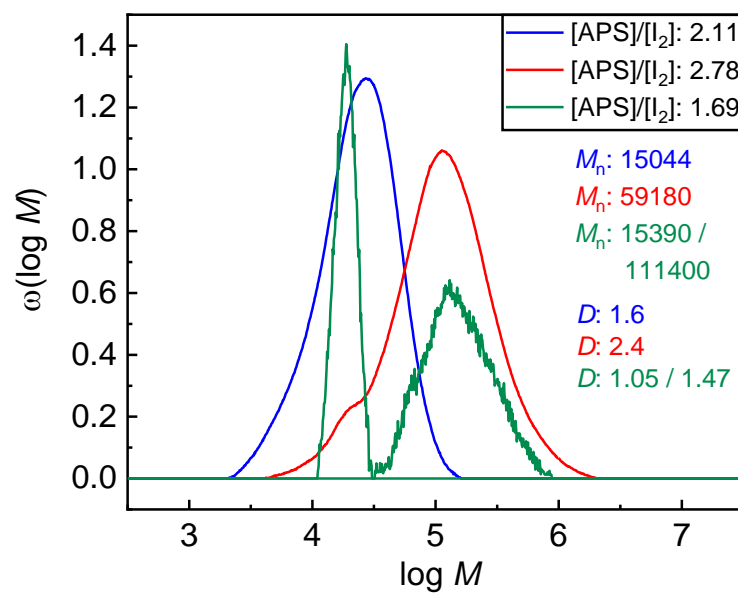


Abbildung 38: Resultierende MWD aus der RITP von VDF mit variierender Menge I₂. (PVDF-63, PVDF-64, PVDF-66)

4.3 Kinetische Monte Carlo Simulation der Transferreaktionen in der ITP von VDF

Im Gegensatz zu einer kMC-Simulation einer Emulsionspolymerisation mit diskreten Partikeln und Kontrollvolumen⁸⁹ werden in dieser Arbeit ausschließlich Transfer- und Wachstumsreaktionen simuliert. Die Simulation wurde speziell für diese Problemstellung von Marco Drache entwickelt und ist aufgrund von Vereinfachungen im kinetischen Modell nicht allgemein gültig. Reaktionen innerhalb der Wasserphase, Stofftransport-Prozesse oder Radikal Transport/Eintritt in ein Partikel werden durch die Simulation nicht erfasst. Diese Vereinfachung kann getroffen werden, da durch die halbkontinuierliche Betriebsweise der Druck und damit auch die Stoffmenge des Monomers in den Partikeln (n_M) während der Polymerisation konstant ist. Dementsprechend wird auch während der Simulation die Anzahl an Monomer Molekülen konstant gehalten. Die Polymerisation wird dem ITP Mechanismus folgend durch CTA-Moleküle und Polymerketten die mindestens eine I-Endgruppe tragen kontrolliert. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass Aufgrund der vergleichsweise hohen CTA Konzentration Transfer- und Wachstumsschritte innerhalb der Partikel dominieren. Im Vergleich zur Anzahl der wachsenden Ketten kann die Anzahl toter Ketten aus bimolekularer Terminierung als vernachlässigbar angesehen werden, wenn ein lineares Wachstum von M_n mit verbrauchter Menge Monomer besteht. Dies ist für die im Rahmen dieser Arbeit simulierten Polymerisationen gegeben. Terminierungsreaktionen können daher in der Simulation vernachlässigt werden. Die Simulation von M_n basiert somit auf Wachstums- und Transferreaktionen.

4.3.1 Darstellung des Simulationsprogramms

In Abb. 39 wird gezeigt welche Reaktionsmöglichkeiten ein Radikal in der Simulation hat. Dies wird am Beispiel des Radikals $I-P_mXP_k^{\bullet}$ veranschaulicht. Das Radikal kann einen Wachstumsschritt durchlaufen und durch Addition von einer Monomereinheit zu $I-P_mXP_{k+1}^{\bullet}$ wachsen, irreversible deaktiviert werden zu $I-P_mXP-D$ oder reversibel durch eine I-Endgruppe eines anderen Moleküls in $I-P_mXP_k-I$ überführt werden. Der jeweilige Reaktionsschritt wird durch die Zufallszahl r im Intervall $0 \leq r \leq 1$ festgelegt.

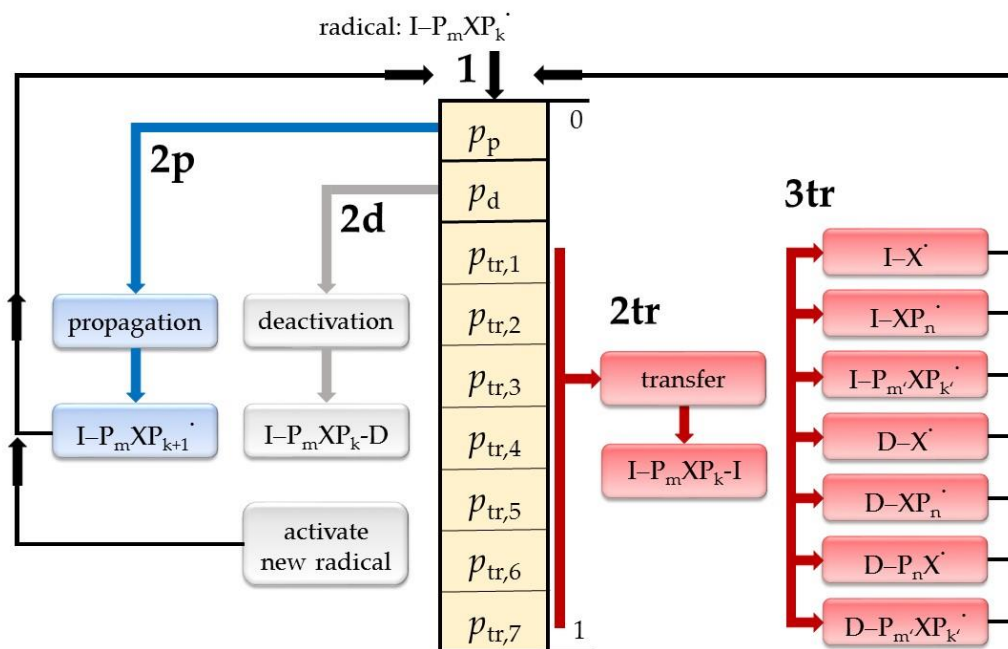


Abbildung 39: Schematische Darstellung eines MC-Schrittes für ein Radikal vom Typ $I-P_mXP_k$ ⁴³

Die Berechnung der Transferwahrscheinlichkeiten $p_{tr,i}$ ($i=1,2,\dots,7$) der sieben Spezies (#1,#2,...#7), sowie p und p_d sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Für alle Spezies wird die Art und Anzahl der I-Endgruppen berücksichtigt. Die Transferwahrscheinlichkeit der Spezies #8 und #9, welche keine I-Endgruppen tragen ist null. Da die Zufallszahl r und der Wahrscheinlichkeitsvektor (Summe von p_p bis $p_{tr,7}$) in Abb. 39 zwischen null und eins liegen, erlaubt r eine einfache Auswahl des Reaktionsweges.

Liegt die gebildete Zufallszahl im Bereich $r \leq p_p$ finden keine Transferreaktion statt und die Simulation geht zu Schritt 2p über (Abb. 39). Dies ist der Reaktionsweg des Wachstums. In diesem Falle erfolgt die Anlagerung von einer Monomereinheit zu $I-P_mXP_{k+1}$ und das Radikal steht im nächsten MC-Schritt u.a. für die Transferreaktion zur Verfügung. Entspricht die Zufallszahl einem Wert zwischen $p_p \leq r \leq (p_p + p_d)$ kommt es zur irreversiblen Deaktivierung am Kettenende (2d). Die Spezies $I-P_mXP_k-D$ wurde gebildet und ein neuer MC-Schritt wird gestartet. Um ein neues Radikal für den nächsten MC-Schritt zur Verfügung zu stellen, wird ein Molekül aus der Gruppe

der reversibel deaktivierten Moleküle (#1,#2,...#7) ausgewählt. Die Aktivierung erfolgt durch Abspaltung der I-Endgruppe. Das so erhaltene Radikal behält seine Kettenlänge.

Tabelle 4: Übersicht über die in der kMC enthaltenen Spezies und deren Reaktionswahrscheinlichkeiten; X = C₄F₈, Polymere der Kettenlängen: P_n, P_m, P_k, irreversibel deaktivierte Ketten D, Y[•]: Radikal.

I-Endgruppen	Spezies	Nummer	Reaktionswahrscheinlichkeit
0/1	Y [•]	–	$p_p = \frac{n_M}{n_M + C_{tr} + \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}} - p_d$
0/1	Y [•]	–	$p_d = 0.00225 \cdot p_p$
1	I-X-I	#1	$p_{tr,1} = \frac{C_{tr} \cdot 2 \cdot n_{I-X-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	I-XP _n -I	#2	$p_{tr,2} = \frac{C_{tr} \cdot n_{I-XP_n-I} + C_{ex} \cdot n_{I-XP_n-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	I-P _m XP _k -I	#3	$p_{tr,3} = \frac{C_{ex} \cdot 2 \cdot n_{I-P_mXP_k-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	D-X-I	#4	$p_{tr,4} = \frac{C_{tr} \cdot n_{D-X-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	D-XP _n -I	#5	$p_{tr,5} = \frac{C_{ex} \cdot n_{D-XP_n-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	I-XP _n -D	#6	$p_{tr,6} = \frac{C_{tr} \cdot n_{I-XP_n-D}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
	D-P _m XP _k -I	#7	$p_{tr,7} = \frac{C_{ex} \cdot n_{D-P_mXP_k-I}}{n_M + C_{tr} \cdot \sum n_{X-I} + C_{ex} \cdot \sum n_{P-I}}$
0	D-XP _n -D	#8	$p_{tr,8} = 0$
	D-P _m XP _k -D	#9	$p_{tr,9} = 0$

Eine Transferreaktion (2tr) wird durchgeführt, wenn die Zufallszahl $r > (p_p + p_d)$ ist. Das Radikal wird durch I reversibel deaktiviert und unter Beibehaltung der Kettenlänge als I-P_mXP_k-I gespeichert. Der Reaktionspartner wird in Schritt 3tr durch eine zweite Zufallszahl r und den Transferwahrscheinlichkeiten $p_{tr,1}$ bis $p_{tr,7}$ bestimmt. Liegt r bspw. im Intervall $(p_p + p_d + p_{tr,1}) < r \leq (p_p + p_d + p_{tr,1} + p_{tr,2})$ erfolgt der Transfer mit #2 (I-XP_n-I) nach Aktivierung durch Abtrennung der I-Endgruppe. Das so gebildete Radikal wird im nächsten MC-Schritt verwendet. Erfolgt der Transfer zu einer Spezies mit geringer molarer Masse (I-X-I; D-X-I), wird im nächsten MC-Schritt eine neue wachsende Polymerkette gestartet.

Alle Reaktionen der in Tabelle 4 aufgelisteten Spezies werden in der Simulation berücksichtigt. Für die Spezies #2, #3 und #5-9 wird neben der Anzahl jeder Spezies auch die spezifische Kettenlänge der Spezies erfasst. Wie zuvor beschrieben, ist es nicht Ziel eine vollständige kinetische Beschreibung einer Emulsionspolymerisation durchzuführen. Daher beginnt die kMC mit einem Monte Carlo Schritt des Radikals I-X*. Die Transferwahrscheinlichkeit der jeweiligen Spezies wird ins Verhältnis zu allen Reaktionswahrscheinlichkeiten (Wachstum und Transfer von I-X und I-P) gesetzt. Die individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten k_p , k_{tr} und k_{ex} werden in C_{tr} (Gleichung 2.5/1) und C_{ex} (Gleichung 2.5/2) zusammengefasst.

$$C_{tr} = \frac{k_{tr,X-I}}{k_p} \quad (2.5/1)$$

$$C_{ex} = \frac{k_{tr,P-I}}{k_p} \quad (2.5/2)$$

Die Ausführung einer Reaktion in Form eines MC-Schrittes erfolgt in Abhängigkeit der jeweiligen tatsächlichen Reaktionswahrscheinlichkeit. Generiert wird die Zufallszahl r durch einen Mersenne-Twister Algorithmus.^{115,116} Die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Wachstumsreaktion p_p wird, wie in Tabelle 4 gezeigt, auf Grundlage der Stoffmenge n_M des Monomers VDF, der Stoffmenge aller I-Endruppen (\sum_{nX-I}) des initialen CTA bzw. der partiell aktivierten Spezies (I-XP_n-I) und der Stoffmenge der I-Endgruppen an PVDF Segmenten (\sum_{nP-I}) berechnet.

Die Reaktionswahrscheinlichkeit aller in der MC-Simulation berücksichtigten Schritte ist durch Gleichung 2.5/3 gegeben und beträgt 1. Sie ist berechnet als Summe der Wahrscheinlichkeiten der

Wachstumsschritte p_p , der für irreversible Deaktivierung p_d und der Transferreaktionen aller sieben I-Tragenden Spezies die im Mechanismus berücksichtigt werden.

$$p_p + p_d + \sum_{i=1}^7 p_{tr,i} = 1 \quad (2.5/3)$$

Wie schon erwähnt kann es zu zwei Typen von I-Endgruppen kommen, $-\text{CF}_2\text{-I}$ aus dem initialen CTA und im Polymersegment überwiegend $-\text{CH}_2\text{-I}$. Die Transferaktivität der beiden Endgruppen unterscheidet sich deutlich.³² Um dies zu berücksichtigen, wird der Mechanismus der ITP durch zwei Transferkonstanten C_{tr} (Gleichung 2.5/1) und C_{ex} (Gleichung 2.5/2) beschrieben. C_{tr} beschreibt den I-Transfer ausgehend von der $-\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppe und C_{ex} ausgehend von $-\text{CH}_2\text{-I}$. Die Transferkonstanten C_{ex} und C_{tr} sollen durch die Simulation bestimmt werden.

4.3.2 Bereitstellung der experimentellen Daten für die Simulation

Als Grundlage für die Simulation dienen zunächst drei Polymerisationen, die bei 20 bar mit unterschiedlichen CTA Konzentrationen durchgeführt wurden. Der Verlauf der zahlenmittleren Molmasse mit der umgesetzten Menge VDF ist für diese Versuche nochmal in Abb. 40 dargestellt. Als CTA dient $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ ($M = 454 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und somit ein Transferreagenz mit zwei Iod-Endgruppen. Der lineare Wachstumsanstieg von M_n spricht, wie bereits in Kapitel 4.1 diskutiert, für eine gute Kontrolle der Kettenabbruchereignisse in der CRP.

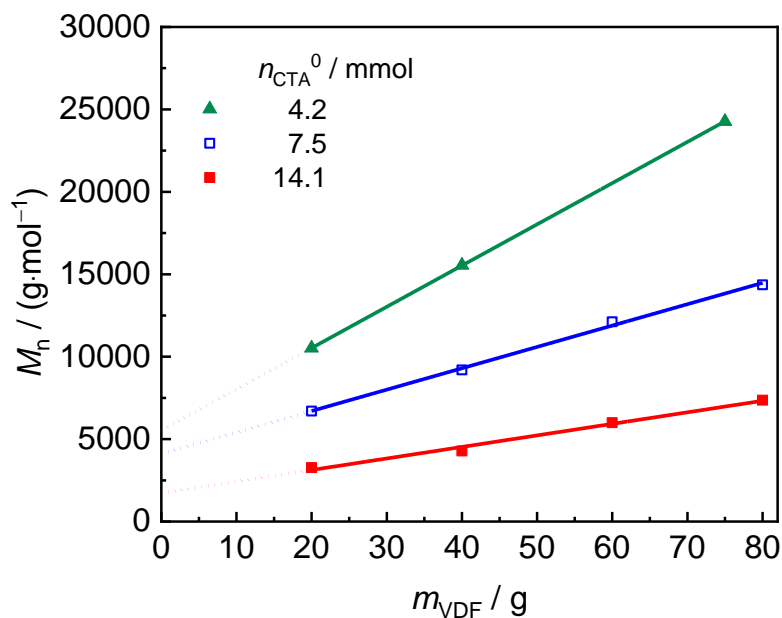


Abbildung 40: Entwicklung von M_n mit polymerisierter Masse VDF bei 75 °C, 20 bar und den angegebenen Stoffmengen $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$. n_{CTA}^0 gibt die effektiv zur Verfügung stehende Stoffmenge CTA an.

Die für die Simulation notwendigen Daten müssen zuvor aus den experimentellen Befunden extrahiert werden. Die dafür notwendigen Betrachtungen und beobachteten Abweichungen sind im Folgenden diskutiert und erläutert.

Effektive Stoffmenge CTA und abweichendes Wachstum in der Initialisierungsphase der CRP

Für die zahlenmittlere Molmasse M_n gilt in der kontrolliert radikalischen Polymerisation in Abhängigkeit von der anfänglichen Stoffmenge CTA (n_{CTA}^0) und der umgesetzten Stoffmenge bzw. Masse Monomer, hier VDF (n_{VDF} bzw. m_{VDF}), folgender in Gleichung (4.3/1) dargestellter Zusammenhang.

$$M_n = \frac{n_{VDF}}{n_{CTA}^0} \cdot M_{VDF} + M_{CTA} \leftrightarrow M_n = \frac{1}{n_{CTA}^0} \cdot m_{VDF} + M_{CTA} \quad (4.3/1)$$

Eine Betrachtung von M_n über der umgesetzten Menge VDF erwartet nach Gleichung (4.3/1) als Ordinatenabschnitt die Molmasse des verwendeten CTA. Dementsprechend sollten die drei Geraden, für die drei betrachteten Polymerisationen in Abb. 40 mit dem gleichen CTA, einen gemeinsamen Schnittpunkt auf der Ordinate bei der Molmasse des CTA aufweisen. Da dies nicht der Fall ist, wird von einem abweichenden Verhalten im Wachstum der Ketten in der Initialisierungsphase der CRP ausgegangen. Ein ähnliches Verhalten ist auch für VDF Copolymerisationen mit $C_6F_{13}I$ als CTA zu beobachten.¹¹⁷ Aus den Geradensteigungen kann die aktiv wirksame Stoffmenge CTA ermittelt werden (Abb. 40, Gleichung (4.3/1)). Die so bestimmten anfänglichen Mengen CTA weichen von den experimentell eingesetzten Konzentrationen ab. Das heißt, dass im vorliegenden Fall einer VDF-Emulsionspolymerisation das CTA nicht ausschließlich als Regler innerhalb der Partikel fungiert, sondern die Emulsion auch anderweitig beeinflusst. Eigene Versuche zeigen, dass aufgrund eines Verteilungsgleichgewichtes auch geringe Anteile des CTAs in der wässrigen Phase und an der Oberfläche der Partikel zu finden sind und somit deren Stabilität beeinflussen. Dies hat direkte Auswirkungen auf die Partikelgröße. Eine Emulsionspolymerisation ohne CTA führt bspw. zu Partikeldurchmessern von 20 nm. Wird die Reaktion unter Verwendung eines CTA durchgeführt, werden via DLS Durchmesser bei entsprechendem VDF Verbrauch Partikel mit einem Durchmesser von 40 nm beobachtet.¹⁰² Damit kann zusätzlich zur Molmassenkontrolle von einer Emulgatorwirkung ausgegangen werden. Somit steht nicht die gesamte Menge des initial zugebenen CTA für Transferreaktionen und damit zur Molmassenkontrolle zur Verfügung. Für die kinetische Betrachtung wird daher auf die effektiv zur

Verfügung stehende Stoffmenge CTA in den Partikeln (n_{CTA}^0), bestimmt aus der Geradensteigung in Abb. 40, zurückgegriffen. Es werden 4.2 mmol ($n_{\text{CTA}}^0 = 6.7$ mmol), 7.5 mmol ($n_{\text{CTA}}^0 = 13.4$ mmol) und 14.1 mmol ($n_{\text{CTA}}^0 = 26.8$ mmol) als effektive Menge CTA bestimmt. Es stehen somit nur ~ 57% des eingesetzten CTA für Transferreaktionen zur Verfügung.

Abhängigkeit der Zahl und Art der Iod-Endgruppen vom Polymerisationsgrad

Charakteristisch für die ITP ist die Ausbildung von I-Endgruppen an den Polymerketten. Die Anzahl der Polymerketten mit I-Endgruppen ist idealerweise konstant. Jedoch ist bekannt, dass die Anzahl dieser Endgruppen mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt.^{41,118} Der Verlust dieser Funktionalitäten wird maßgeblich von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Für die Simulation der Transferreaktion ist es notwendig, den Verlust der Funktionalität zu quantifizieren. Dies erfolgt mittels ¹H-NMR. Wie schon zuvor diskutiert, kann es durch Kopf-Schwanz, Schwanz-Schwanz oder Kopf-Kopf Addition von VDF Monomer an der wachsenden Polymerkette zu zwei Arten von I-Endgruppen in der ITP³² kommen: $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{I}$ (3.71 ppm)³² und $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ (3.97 ppm)³². Der Anteil der Endgruppenspezies zeigt eine Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad. Die Gruppe von Ameduri^{33 42} berichtet den Anstieg der Spezies $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ mit steigendem Polymerisationsgrad: Für C₆F₁₃I als CTA wird ein Anstieg von 25% $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ Endgruppen bei einer Kettenlänge von 6, auf 72% $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ Endgruppen bei einer Kettenlänge von 25 gezeigt. Für die hier gezeigte ITP Emulsionspolymerisation von VDF wurde bei einer Kettenlänge von 88 ein Anteil von 96% $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ Endgruppen bestimmt.

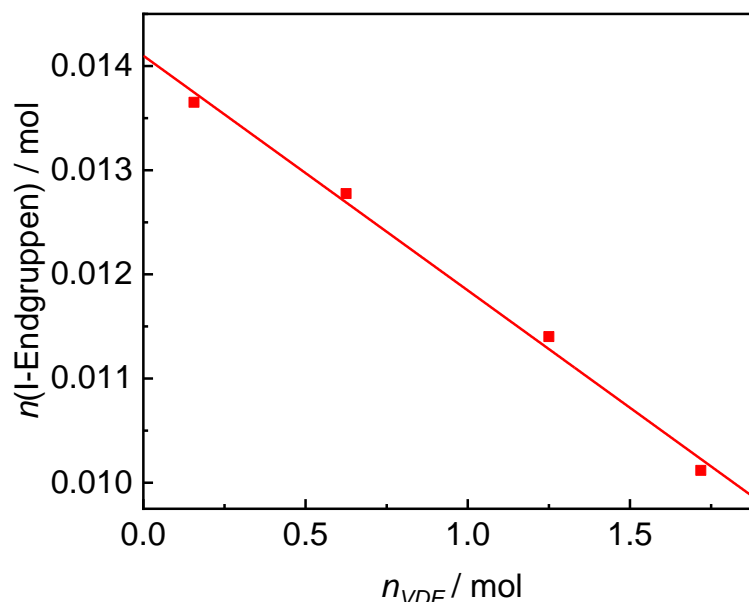


Abbildung 41: Entwicklung der I-Endgruppenfunktionalität mit steigender Stoffmenge umgesetzten VDF in der halbkontinuierlichen ITP von VDF bei 75 °C, 20 bar und 7.5 mmol I-C₄F₈-I. (PVDF-129)

Der Verlust von I-Endgruppenfunktionalität (-CH₂-I und -CF₂-I) im Laufe der Polymerisation ist in Abb. 41 gut zu erkennen. Je mehr VDF polymerisiert wird, desto geringer wird die Anzahl an funktionalen Endgruppen. Eine mögliche Ursache hierfür ist die irreversible Deaktivierung der I-Endgruppen durch H-Transfer vom Initiator und Emulgator. Diese Mechanismen führen auch in der RAFT Polymerisation von VDF zu einem Verlust der Funktionalität.¹¹⁹ Da ITP und RAFT auf einem degenerativen Transfer Mechanismus beruhen und es in beiden Fällen zu einer Abnahme der Gesamtfunktionalität mit steigendem VDF Umsatz in einem linearen Verhältnis kommt, kann dies als Maß für den Verlust an I-Endgruppen durch irreversible Deaktivierung gesehen werden. Die negative Steigung der Fit-Geraden aus Abb. 41 gibt an, nach wie vielen Wachstumsschritten durchschnittlich eine irreversible Deaktivierung auftritt. Transferreaktionen beeinflussen die Entwicklung der I-Endgruppenfunktionalität mit steigendem VDF Umsatz nicht. Das Diagramm gibt somit Informationen über die Reaktionsmöglichkeiten für Wachstum und Deaktivierung. Die Steigung der Fit-Geraden beträgt 0.00225. Dies ist die Wahrscheinlichkeit für die irreversible

Deaktivierung eines Radikals am Kettenende einer wachsenden Polymerkette bei jedem Wachstumsschritt gegenüber der Addition eines Monomermoleküls. Nach durchschnittlich 444 Wachstumsschritten erfolgt eine Deaktivierung. Bei der Verwendung eines bifunktionellen CTA ist die Kette nach der irreversiblen Deaktivierung nur einer I-Endgruppe weiterhin am kontrollierten Wachstums beteiligt.

Der Ordinatenabschnitt des Fits gibt Auskunft über die anfängliche Menge von I-Endgruppen. Der Vergleich der so bestimmten Menge an I-Endgruppen von 14.1 mmol mit der theoretischen Menge von 15 mmol für den beschriebenen Versuch mit $n_{\text{CTA}}^0 = 7.5 \text{ mmol}$ (vgl. Versuch P 129/ P 159, Tabelle 5) zeigt, dass in der Reaktion weniger CTA zur Verfügung steht als aus dem Ansatz ersichtlich ist. Diese Beobachtung tritt bei allen untersuchten Reaktionen auf, sodass aus den Experimenten hervorgeht, dass ~ 6% der CTA-Endgruppen irreversibel deaktiviert sind. Dies muss später in den Simulationen berücksichtigt werden. Eine Ursache hierfür kann die geringe Lagerstabilität des CTA sein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nicht jedes CTA-Molekül zwei I-Endgruppen trägt. In der späteren Simulation wird daher die effektive Konzentration an aktiven bzw. intakten CTA-Molekülen in den Partikeln berücksichtigt.

4.3.3 Anpassung der Simulation an die experimentelle Basis

In Tabelle 5 sind die Reaktionsbedingungen der Polymerisationen, die als Basis für die Simulation dienen, zusammengefasst. Für die Bestimmung der Transferkonstanten wurden drei Versuche mit unterschiedlichen CTA Konzentrationen bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen aus der experimentellen Basis ausgewählt.

Tabelle 5: Übersicht über die Polymerisationen für die kMC Simulationen, $T = 75 \text{ °C}$;

^{a)} Zugegebene Menge CTA ^{b)} effektiv zur Verfügung stehende Menge CTA

Probe	$\rho /$ bar	$n_{\text{CTA}}^{\text{in}} /$ mmol ^{a)}	$n_{\text{CTA}}^0 /$ mmol ^{b)}
PVDF-127/ PVDF-157	20	6.7	4.2
PVDF-129/ PVDF-159	20	13.4	7.5
PVDF-128/ PVDF-161	20	26.8	14.1

In Abb. 42 ist der Verlauf der zahlenmittleren Molmasse über der umgesetzten Menge VDF aufgetragen. Die experimentell ermittelten Daten (Symbole) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationen (Linien). Für genaue Untersuchungen der frühen Phase der Polymerisation, in der ein nicht linearer Anstieg von M_n stattfindet, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, bei denen gezielt Proben bis zu einer umgesetzten Menge VDF von 20 g genommen wurden. Wie in Abb. 42 zu sehen, beschreibt die Simulation, der Polymerisation innerhalb der Partikel, die Experimente von der Initialisierungsphase bis hin zu hohen Polymerisationsgraden gut. Dies bestätigt zusätzlich den nicht linearen Anstieg der zahlenmittleren Molmasse mit der umgesetzten VDF während der Einstellung des ITP Gleichgewichtes. Ausgehend von diesem Befund und den im Folgenden vorgestellten Ergebnissen aus der Simulation wird in Kapitel 4.3.5 eine optimierte Polymerisationsstrategie vorgestellt, um die Güte der Kontrolle in der ITP von VDF weiter zu steigern.

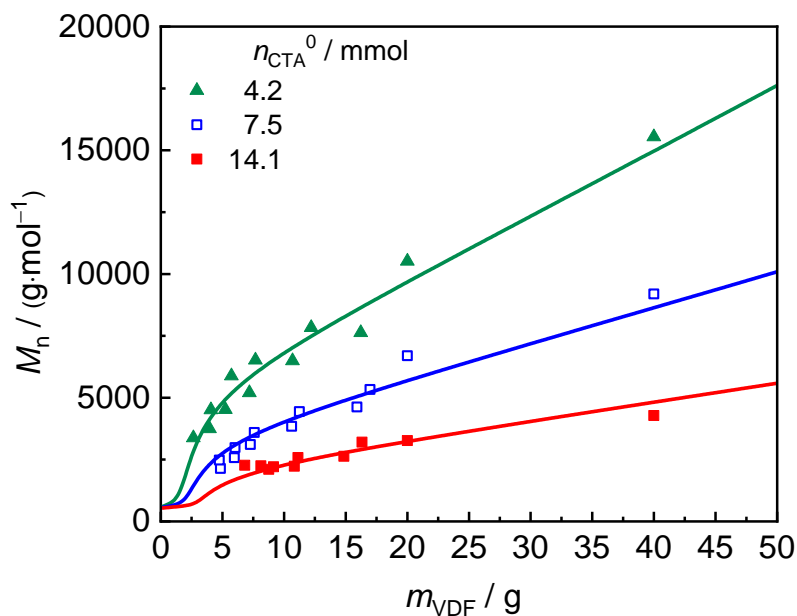


Abbildung 42: Entwicklung von M_n mit polymerisierter Masse an VDF bei 75 °C, 20 bar und verschiedenen Konzentrationen IC₄F₈I. n_{CTA}^0 gibt die effektiv zur Verfügung stehende Konzentration CTA an. Die Symbole repräsentieren die experimentellen Daten, die Linien die dazugehörigen Simulationen. (PVDF-127 bis PVDF-129, PVDF-157, PVDF-159, PVDF-161)

Durch die Simulationen sind die Anteile der unterschiedlichen Transferspezies über den gesamten Reaktionsverlauf zugänglich. Diese experimentell nicht zugänglichen Informationen erlauben einen detaillierteren Einblick in die Reaktionskinetik und ermöglichen ein besseres Verständnis des Prozesses. Für die Initialisierungsphase ist das ursprüngliche CTA (I-X-I), das partiell transformierte (oder einseitig wachsende) CTA (I-XP_n-I) und das vollständig transformierte CTA (I-P_mXP_k-I) von besonderem Interesse. Die Betrachtung dieser Spezies gibt Auskunft darüber, wie schnell sich das Hauptgleichgewicht in der ITP ausbildet. Dafür ist der Anteil der jeweiligen Spezies über der umgesetzten Menge VDF in Abb. 43 aufgetragen. Es ist eine Abnahme des initialen CTA bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils an vollständig transformierten CTA zu beobachten. Bereits nach 2 g polymerisiertem VDF liegt kein initiales CTA (blau) mehr vor. In Relation zu einem Gesamtverbrauch von 120 g erfolgt die Einstellung des für die Kontrolle notwendigen Hauptgleichgewichtes schnell. Das teilweise transformierte CTA (schwarz) welches eine Polymerkette mit einer I-Endgruppe darstellt, ist nach der Polymerisation von ca. 3 g VDF vollständig in die Spezies I-P_mXP_k-I (grün) überführt. Die Spezies I-P_mXP_k-I weist zu diesem Zeitpunkt auch ihr Maximum auf. Im weiteren Verlauf der Polymerisation sinkt der Anteil dieser beidseitig reversibel deaktivierten Spezies durch irreversible Deaktivierung.

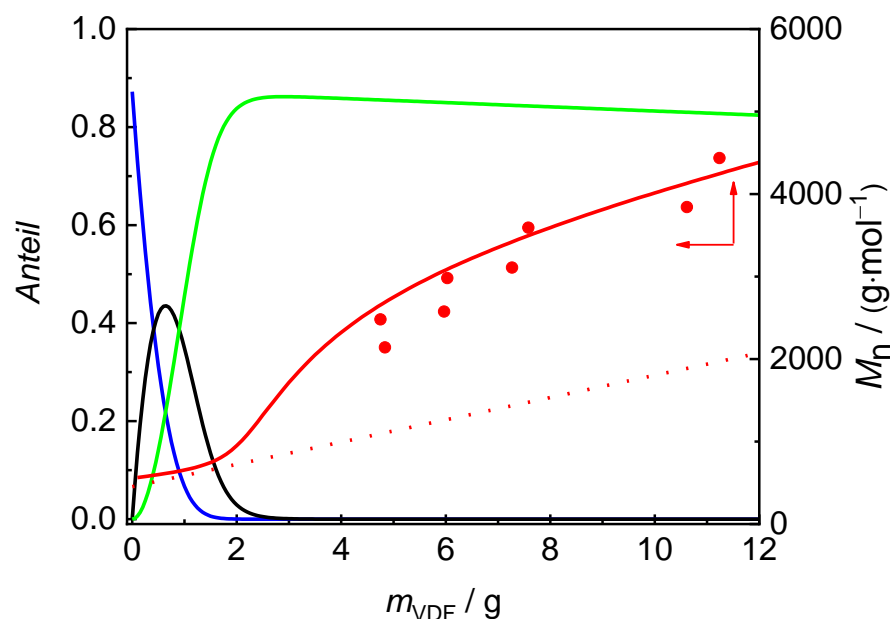


Abbildung 43: Entwicklung des initialen CTA (blau), des einseitig aktivierten CTA (schwarz) und vollständig aktivierten CTA (grün) zu Beginn einer Polymerisation (20 bar, 7.5 mmol I-C₄F₈-I); In Rot wird der Verlauf der Entwicklung von M_n über der umgesetzten Menge VDF dargestellt. (Symbole: Experimente, durchgezogene Linie: Simulation, gestrichelte Linie: „ideale“ ITP). (PVDF-129)

Die Entwicklung der Molmasse des gebildeten PVDF geben die roten Daten in Abb. 43 wieder. Die gestrichelte Linie zeigt hierbei die Entwicklung einer idealen ITP, die durchgezogene Linie entspricht den simulierten M_n -Werten, die experimentellen Daten sind als Punkte dargestellt. Die Abweichung vom linearen Anstieg von M_n zu Beginn der Polymerisation kann auf die VDF- und CTA- Konzentrationen sowie die zwei Transferkonstanten (C_{tr} , C_{ex}) zurückgeführt werden. Die Einstellung des Gleichgewichts ist nach der 20 g umgesetztem VDF erfolgt. Die Reaktion verläuft nun kontrolliert. Dies zeigt der parallele Verlauf der Experimente (blau) zur „idealen“ ITP (rote gestrichelte Linie) in Abb. 44. Die simulierten Werte für M_n (rote durchgezogene Linie, Abb. 44) und die experimentell ermittelten (blau, Abb. 44) zeigen, bis hin zu hohen Mengen an umgesetzten VDF, eine sehr gute Übereinstimmung.

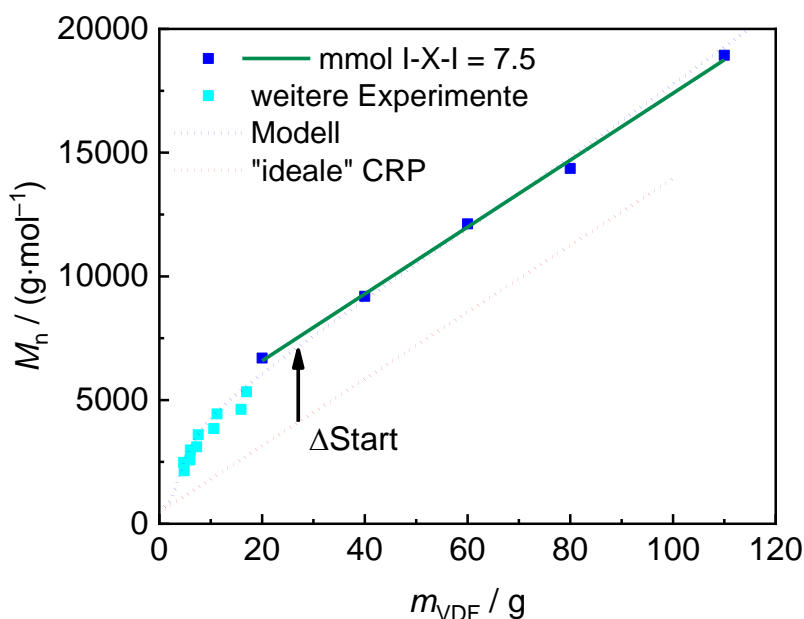


Abbildung 44: Abweichung (Δ Start) der Experimente von einem idealen Verlauf der ITP; Vergleich der simulierten und experimentellen Verläufe von M_n mit der umgesetzten Menge VDF. (PVDF-129)

Die Anteile der verschiedenen Spezies bei fortschreitender Polymerisation werden in Abb. 45 gezeigt. Zu erkennen ist die stetige Abnahme der reversibel deaktivierten Spezies durch irreversible Deaktivierung. Am Ende der Polymerisation (nach 120 g polymerisiertem VDF) beträgt der Anteil der Spezies mit zwei I-Endgruppen ca. 40%. Dem folgend ist auf der anderen Seite eine stetige Zunahme von irreversibel deaktivierten Spezies zu verzeichnen. Die partiell irreversibel deaktivierte Spezies (D-XP_n-I) steigt bis auf 40% zum Ende der Reaktion an. Der Anteil an CTA, das während der Initialisierung direkt einseitig (D-XP_n-I) deaktiviert wurde, beträgt ca. 10%. Ebenfalls ca. 10% entfällt auf Polymerketten die keine I-Endgruppen aufweisen und damit vollständig irreversibel deaktiviert sind. Die roten Daten in Abb. 45 zeigen den Verlauf der gesamten I-Endgruppenfunktionalität. Der Anteil an kontrolliert wachsenden Spezies, also Spezies die mindestens eine I-Endgruppe besitzen, liegt am Ende der Polymerisation bei 70%. Die simulierten und aus dem NMR experimentell bestimmten Daten zeigen hier eine gute Übereinstimmung.

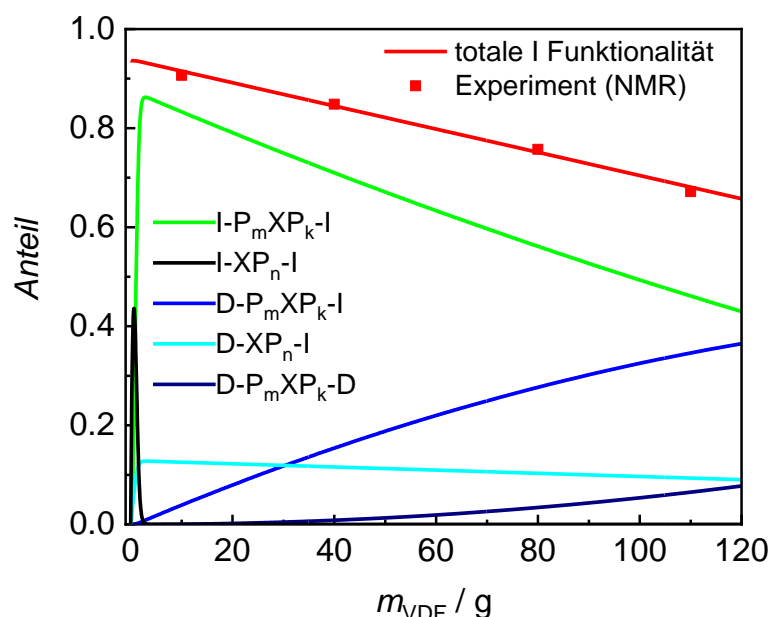


Abbildung 45: Entwicklung der verschiedenen Spezies bei höheren Mengen umgesetzten VDF ergänzt um die nicht funktionalisierte Spezies D-P_mXP_k-D; Vergleich der totalen I Funktionalität aus dem Experiment (P129) mit der Simulation.

4.3.4 Diskussion der mittels kMC bestimmten Transferkonstanten

Mit Hilfe der Simulationen konnte auf Grundlage der experimentellen Basis die Bestimmung der Transferkonstanten erfolgen; $C_{tr} = 7.1(-CF_2-I)$ und $C_{ex} = 0.094 (-CH_2-I)$. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die ITP und RAFT, wie die Daten in Tabelle 6 zeigen. Boyer et al. diskutieren Transferkonstanten für die $-CF_2-I$ Endgruppe von 7.4 bis 7.9.³² Diese Werte stimmen sehr gut mit der in dieser Arbeit bestimmten Transferkonstante von $C_{tr} = 7.1$ im Konfidenzintervall (s. Anhang) überein. Ebenfalls wurde von der Gruppe um Boyer³² die Transferkonstante C_{ex} für $-CH_2-I$ Endgruppen bestimmt. Sie geben einen Wert von 0.3 an. Diese ist deutlich größer als die hier bestimmte Konstante von $C_{ex} = 0.094$. Außerdem wird postuliert, dass eine gute Molmassenkontrolle für Transferkonstanten > 1 gegeben ist. Dies steht zunächst im Widerspruch zu der im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Kontrolle der Reaktion durch die ITP. Aus der Simulation geht hervor, dass für die Kontrolle der Reaktion ab einer umgesetzten Menge an VDF von 3 g nur noch beidseitig aktiviertes CTA mit $-CH_2-I$ Endgruppen zur Verfügung steht

(s. Abb. 45) und somit die Endgruppe mit einer geringen Transferkonstante ($C_{\text{ex}} = 0.094$). Die Bestimmung des Anteils der $-\text{CH}_2\text{-I}$ -Endgruppe mittels NMR zeigt auch, dass fast ausschließlich diese Endgruppe im Produkt vorliegt.

Bedingung für eine gute Kontrolle der Polymerisation bei reversiblen Deaktivierung Transfer Polymerisationen ist eine deutlich höhere Wahrscheinlichkeit für reversiblen Transfer an den Kettenenden als für das Kettenwachstum. Dies wird mit der Transferkonstante C_{ex} , die als Verhältnis von k_{tr} zu k_{p} definiert ist, berücksichtigt. Wachstum und Transfer sind Reaktionen zweiter Ordnung, sodass das Anfangsverhältnis der Konzentrationen von Monomer zu CTA ($c_{\text{mon}}^0/c_{\text{CTA}}^0$) einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsweg hat. Daher muss bei der Bestimmung der Transferkonstanten dieses Verhältnis berücksichtigt werden.

$$p_{\text{Transfer}} = \frac{C_{\text{Transfer}} \cdot c_{\text{CTA}}^0 / c_{\text{mon}}^0}{1 + C_{\text{Transfer}} \cdot c_{\text{CTA}}^0 / c_{\text{mon}}^0} \quad (4.3.2/1)$$

Hierfür wird die Transferwahrscheinlichkeit p_{Transfer} , nach Gleichung (4.3.2/1), berechnet. Im Fall eines bifunktionellen CTA wie $\text{I-C}_4\text{F}_8\text{-I}$ muss die initiale Konzentration c_{CTA}^0 verdoppelt werden.

Tabelle 6: Transferkonstanten C_{Transfer} und Transferwahrscheinlichkeiten p_{Transfer} für ITP und RAFT; CTA: Kettenttransferreagenz; T : Temperatur; 0: Start-Konzentration; $n_{\text{VDF}} = 31.2$ mmol bei 20 bar, $n_{\text{CTA}}^0 = 7.5$ mmol

Eintrag	CTA	$T/^{\circ}\text{C}$	Monomer	$c_{\text{mon}}^0/c_{\text{CTA}}^0$	C_{Transfer}	p_{Transfer}
#1	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}^{32}$	75	VDF	100/6.6	7.9	0.343
#2	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}^{32}$	75	VDF	100/6.6	7.4	0.328
#3	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}^{32}$	75	VDF	100/6.6	0.3	0.019
#4	$\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ diese Arbeit	75	VDF	100/24.0 ^{*)}	7.1	0.773
#5	$\text{IP}_m\text{C}_4\text{F}_8\text{P}_k\text{I}$ diese Arbeit	75	VDF	100/24.0 ^{*)}	0.094	0.043
#6	Poly(styrol)-I ¹²⁰	80	Styrol	100/0.2	3.6	0.007
#7	$(\text{HO}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{S})_2\text{C}=\text{S}^{121}$	70	Styrol	100/0.2	23.2	0.044
#8	$(\text{HO}(=\text{O})\text{CC}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{C}=\text{S}^{121}$	70	Styrol	100/0.2	4.32	0.009

In der Literatur werden üblicherweise allgemeine Transferaktivitäten für ITP und RAFT angegeben, die in Tabelle 6 unter dem Ausdruck C_{Transfer} aufgelistet sind. Die Werte für p_{Transfer} in Tabelle 6 wurden mittels Gleichung (4.3.2/1), den Rezepturen sowie den Transferaktivitäten bestimmt. Es wird deutlich, dass die Werte für p_{Transfer} in der ITP mit $-\text{CF}_2\text{-I}$ Endgruppen (#1 und #2) eine Größenordnung höher sind, als in RAFT-Systemen (#7 und #8). Diese höheren Wahrscheinlichkeiten resultieren aus einem eher kleinen Verhältnis von c_{mon}^0 zu c_{CTA}^0 . Dies führt zu einer Limitierung des erreichbaren Polymerisationsgrades (DP_n) bei vollständigem Umsatz im Satzbetrieb. So führt die Polymerisation #1 (vgl. Tabelle 6) zu einem maximalen Polymerisationsgrad von $DP_n = 15$. Im Gegensatz hierzu ist diese Limitierung im vorliegenden halbkontinuierlichen Betrieb, durch die kontinuierliche Monomer-Zuführung, nicht vorhanden. So wird durch die halbkontinuierliche Betriebsweise in der ITP von VDF eine hohe Transferwahrscheinlichkeit der $-\text{CH}_2\text{-I}$ Endgruppen von 0.043 trotz einer geringen Transferkonstante von 0.094 erreicht. Zum Vergleich #3 ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$) weist in der diskontinuierlichen ITP von VDF eine Transferwahrscheinlichkeit von 0.019 auf. Im Falle von Trithiocarbonaten als RAFT-Agents berichten Ran et al.¹²¹ Transferkonstanten von 4.32 bis 23.2 (#7 und #8, Tabelle 6). #7 führt mit $C_{\text{Transfer}} = 23.2$ und $p_{\text{Transfer}} = 0.044$ zu einer sehr guten

Kontrolle, während #8 mit $C_{\text{Transfer}} = 4.32$ und $p_{\text{Transfer}} = 0.009$ nur zu einer unzureichenden Kontrolle führt. Dieser Vergleich soll verdeutlichen, dass ein bifunktionelles CTA in der hier beschriebenen halbkontinuierlichen Polymerisation mit einer vergleichsweise geringen Transferkonstante von $C_{\text{Transfer}} = 0.094$ zu einer Transferwahrscheinlichkeit von $p_{\text{Transfer}} = 0.043$, ähnlich der von #7 ($C_{\text{Transfer}} = 23.2$; $p_{\text{Transfer}} = 0.044$) führt. Diese Transferwahrscheinlichkeiten sind signifikant höher als $p_{\text{Transfer}} = 0.007$ in der ITP von Styrol (#6) und verdeutlichen warum für Styrol keine gute Kontrolle vorliegt.

Die Betrachtung der Güte der Kontrolle über die Transferwahrscheinlichkeiten, in denen neben der Transferkonstante das initiale Verhältnis von Monomer und CTA berücksichtigt werden, erklärt die sehr gute Kontrolle bis hin zu hohen Polymerisationsgraden in der halbkontinuierlichen ITP von VDF.

4.3.5 Weiterentwicklung der Polymerisationsstrategie auf Grundlage der Erkenntnisse aus der kMC Simulation

Auf Basis der Erkenntnisse aus der kMC Simulation wird eine neue Polymerisationsstrategie für die ITP von VDF in Emulsion entwickelt. Diese soll im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden. Die Reaktionsbedingungen der Versuche die als Grundlage und Vergleich zur hier vorgestellten Polymerisationsstrategie dienen, sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen der Polymerisationen für die kMC. Die Polymerisationen wurden wie zuvor beschrieben durchgeführt. $T = 75\text{ °C}$; ^{a)} Zugegebene Menge CTA ^{b)} effektiv zur Verfügung stehende Menge CTA

Probe	ρ / bar	$n_{\text{CTA}}^{\text{in}}$ / mmol ^{a)}	n_{CTA}^0 / mmol ^{b)}
PVDF-167	10	6.7	4.6
PVDF-169	30	6.7	4.7
PVDF-172	10-30	13.4	6.8

Die VDF-Emulsionspolymerisationen PVDF-167 und PVDF-169 zeigen, wie zuvor diskutiert, eine Limitierung durch den Stofftransport und eine Druckabhängigkeit hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Reaktionsdruck hat einen direkten Einfluss auf die Monomerkonzentration innerhalb der Partikel. Dem Gesetz von Henry folgend steigt die Stoffmenge VDF von $n_{\text{VDF}} = 15.6 \text{ mmol}$ bei 10 bar über 31.2 mmol bei 20 bar auf 46.8 mmol bei 30 bar an.¹²² Die höhere Monomerkonzentration geht, wie zu erwarten, mit einer signifikanten Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit einher. Dies kann, wie die Abb. 20 (Kapitel 4.1.1) und 46 zeigen, experimentell bestätigt werden.

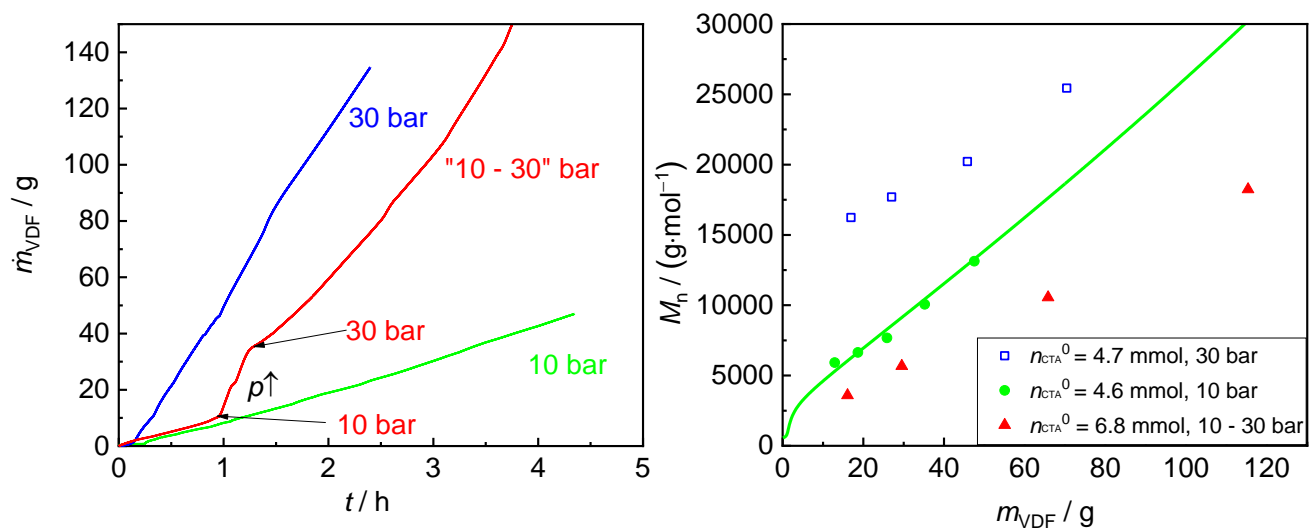


Abbildung 46: Links: Auftragung des VDF-Feeds über der Reaktionszeit während der VDF Emulsionspolymerisation (Versuche PVDF-167, PVDF-169, PVDF-172) bei verschiedenen Reaktionsdrücken; Rechts: Verlauf von M_n mit umgesetzter Menge VDF für Reaktionen bei 10 und 30 bar, sowie 10-30 bar Druckwechsel-Fahrweise. Symbole: experimentelle Daten, Linien: simulierte Daten (Details im Text).

Bei einem Druck von 30 bar sind nach 2 h bereits 100 g VDF polymerisiert, wohingegen bei 10 bar nach 4 h nur 40 g PVDF synthetisiert werden konnten (s. Abb. 46 links). Dies entspricht Polymerisationsraten von $0.78 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 30 bar bzw. $0.16 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 10 bar. Der Einfluss des

Drucks auf M_n ist in Abb. 46 rechts dargestellt. Bei 10 bar ist ein linearer Anstieg von M_n mit der umgesetzten Menge VDF zu beobachten. Bei 30 bar liegen die Werte von M_n zu Beginn deutlich höher ($16000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Auch bei dem Versuch mit 30 bar ist ein Anstieg von M_n mit der umgesetzten Menge VDF zu sehen, jedoch zeigt dieser keinen linearen Zusammenhang. Die höheren Molmassen zu Beginn der Polymerisation bei höheren Drücken basieren auf der zuvor erklärten Transformation des initialen CTA in die wachsende Spezies, welche langsam im Vergleich zum Wachstum ist. Während sich die Gleichgewichte der verschiedenen polymeren Spezies mit I-Endgruppen ausbilden, die die Polymerisation kontrollieren, tritt durch den hohen Druck und die damit verbundene hohe Monomerkonzentration in den Partikeln bereits vermehrt Kettenwachstum auf. Bei 10 bar erfolgt zunächst auch die Einstellung des Gleichgewichts, jedoch treten aufgrund der geringeren Monomerkonzentration während der Einstellung weniger Wachstumsschritte auf. Die Berücksichtigung von p_{Transfer} aus Tabelle 8 zeigt, dass eine Abnahme der Menge Monomer direkt mit einer höheren Transferwahrscheinlichkeit korreliert. Umgekehrt sinkt die Transferwahrscheinlichkeit mit steigender Menge VDF. Eine Erhöhung der Transferwahrscheinlichkeit kann grundsätzlich auch durch eine Steigerung der CTA Menge erreicht werden. Signifikant höhere CTA Mengen führen jedoch zu einer deutlichen Abnahme der Stabilität der Emulsion.

Tabelle 8: Transferwahrscheinlichkeiten für die halbkontinuierliche ITP bei verschiedenen Reaktionsdrücken. X= C₄F₈; ^{a)} Anfangsruck ^{b)} nach Druckerhöhung

CTA	p / bar	$n_{\text{VDF}}^0 / \text{mmol}$	$n_{\text{CTA}}^0 / \text{mmol}$	$c_{\text{mon}}^0 / c_{\text{CTA}}^0$	C_{transfer}	p_{transfer}
I-X-I	10	15.6	4.6	100/29.5	7.1	0.807
I-P _m XP _k -I	10	15.6	4.6	100/29.5	0.094	0.053
I-X-I	20	31.2	4.2	100/13.4	7.1	0.656
I-P _m XP _k -I	20	31.2	4.2	100/13.4	0.094	0.025
I-X-I	30	46.8	4.7	100/10.0	7.1	0.587
I-P _m XP _k -I	30	46.8	4.7	100/10.0	0.094	0.018
I-X-I	10 ^{a)}	15.6	6.8	100/43.6	7.1	0.861
I-P _m XP _k -I	30 ^{b)}	46.8	6.8	100/14.5	0.094	0.026

Um eine Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeiten mit sehr guter Molmassenkontrolle zu erreichen, werden die Vorteile der verschiedenen Reaktionsdrücke (s. Abb. 47) durch eine Fahrweise mit Druckprofil kombiniert. In der Initialisierungsphase (Vorgleichgewicht) wird, um eine hohe Transferwahrscheinlichkeit zu erhalten, mit einem geringen Druck von 10 bar gearbeitet. Nach der Einstellung des Hauptgleichgewichts wird der Druck auf 30 bar erhöht.

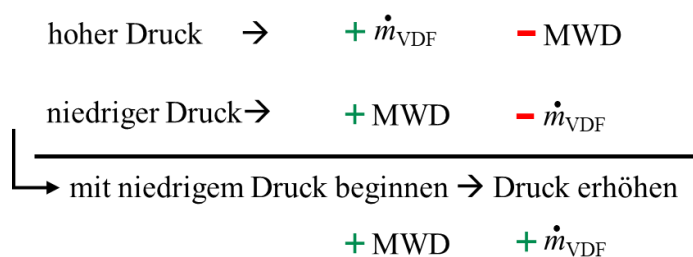


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Vor- und Nachteile verschiedener Drücke und abgeleitete optimierte Polymerisationsstrategie.

Die Erhöhung des Drucks sorgt für eine höhere Monomerkonzentration in den Partikeln und somit für eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Um die Transferwahrscheinlichkeit zusätzlich zu erhöhen, wird die CTA-Stoffmenge auf $n = 6.8 \text{ mmol}$ gesteigert. In der Initialisierungsphase wird so ein Wert von $p_{\text{Transfer}} = 0.861$ erreicht, womit eine sehr gute Kontrolle möglich ist. Nach der Druckerhöhung auf 30 bar sinkt die Transferwahrscheinlichkeit auf einen Wert von $p_{\text{Transfer}} = 0.026$. Der Verlauf des VDF-Verbrauchs ist in Abb. 46, linke Seite dargestellt. Während der ersten Stunde beträgt der Druck 10 bar. In dieser Zeit werden 10 g VDF polymerisiert. Innerhalb der folgenden 10 Minuten wird der Druck auf 30 bar erhöht. Nach der Druckerhöhung entspricht die Polymerisationsgeschwindigkeit nahezu der einer Polymerisation, die durchgehend bei einem Reaktionsdruck von 30 bar läuft. Die roten Dreiecke auf der rechten Seite der Abb. 46 zeigen einen linearen Anstieg von M_n mit steigendem VDF-Umsatz für diesen Versuch. Auch die Dispersitäten können durch diese Polymerisationsstrategie im Vergleich zu Versuchen mit konstant höheren Drücken reduziert werden. Dieses Experiment zeigt somit, dass eine Transferwahrscheinlichkeit von 0.026 ausreicht, um die im Vorgleichgewicht zuvor sehr gut eingestellten Gleichgewichte zwischen aktiver und deaktivierten Spezies aufrecht zu erhalten.

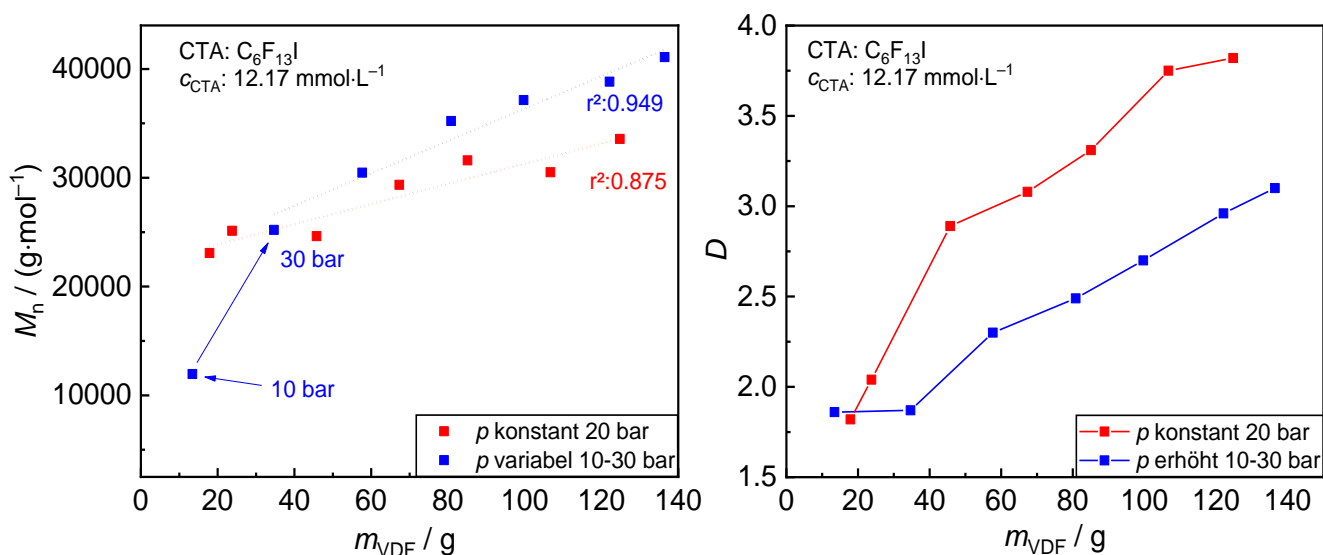


Abbildung 48: Polymerisationen ausgehend von einem CTA mit einer I-Endgruppe:
 Links: Verlauf von M_n mit umgesetzter Menge VDF (PVDF-178 bis PVDF-180) bei verschiedenen Reaktionsdrücken; Rechts: Verlauf von D mit umgesetzter Menge VDF für die Reaktion bei 20 bar und 10-30 bar Druckwechsel-Fahrweise.

Die Ergebnisse der Anwendung der vorgestellten Polymerisationsstrategie auf die Polymerisation ausgehend von einem CTA mit einer I-Endgruppe sind in Abb. 48 dargestellt. Durch einen Polymerisationsbeginn bei einem Druck von 10 bar und anschließender Druckerhöhung auf 30 bar kann über den gesamten Reaktionsverlauf die Dispersität im Vergleich zur Reaktion bei einem einheitlichen Reaktionsdruck von 20 bar reduziert werden (s. Abb. 48 rechts). Die Druckerhöhung erfolgte, wie bei den Versuchen mit I-C₄F₈-I, nach einer umgesetzten Menge VDF von 10 g. Im Bereich von 10 bis 35 g umgesetzten VDF ist kein Anstieg der Dispersität für den Versuch mit variablen Drücken zu beobachten. Die Dispersität bei dem Versuch, der durchgehend bei einem Reaktionsdruck von 20 bar gelaufen ist, zeigt gerade in diesem Bereich ein starker Anstieg. Der Verlauf von M_n mit polymerisierter Masse VDF spricht für eine Kontrolle bei dem Versuch mit Druckerhöhung und dem bei konstanten Reaktionsdruck (Abb. 48 linke Seite). Die Dispersitäten liegen jedoch bei beiden Versuchen schon beim ersten Datenpunkt oberhalb von 1.5, was für eine

deutlich schlechtere Kontrolle im Vergleich zu den Versuchen mit zwei I-Endgruppen spricht. Dies ist in Übereinstimmung mit den zuvor ausführlich erläuterten Reaktionswegen des CTAs mit zwei I-Endgruppen. Wird eine I-Endgruppe irreversibel terminiert, erfolgt weiterhin eine Kontrolle durch die verbleibende aktive Endgruppe. Diese Möglichkeit besteht bei einem einfach funktionellen CTA nicht. Die Polymerisationsstrategie zeigt somit bei dem CTA mit einer I-Endgruppe nur einen Teilerfolg hinsichtlich einer Verbesserung der Kontrolle durch die Anwendung einer Fahrweise mit Druckprofil. So konnte die Kontrolle der Reaktion bis zu einer umgesetzten Menge von 35 g erzielt werden.

4.4 Poly(meth)acrylat–PVDF Kern/Schale-Partikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lösungsansätze verfolgt, um direkt PVDF mit der präferierten β -Phase herzustellen. Dies stellt eine Alternative zu nachträglichen Modifizierungen wie z.B. Blockcopolymer-Synthese durch die reaktiven Iod-Endgruppen (PVDF–I) dar.⁶⁹ Für die Synthese von PMMA-PVDF Blockcopolymeren in Emulsion wird zuerst PMMA mit Iod-Endgruppen unter Verwendung der RITP-Technik dargestellt. Durch Zugabe von VDF soll anschließend an den reaktiven-Endgruppen die VDF Polymerisation starten. Die genauen Versuchsbedingungen und Ansätze sind im Anhang zusammengefasst. Die Interpretation der Resultate ist aufgrund der Signalauslöschungen in der GPC komplex. Zu der Signalauslöschung kommt es aufgrund der negativen Änderung des Brechungsindices durch PVDF in DMAc und die positive Änderung durch PMMA. Außerdem ist davon auszugehen, dass es zur Bildung von PVDF-Homopolymer kommt. Eine Separation der Blöcke gelang nicht. Da ein Grund für die Bildung der β -Phase in den Wechselwirkungen mit dem PMMA liegt⁷⁸, wird versucht PMMA und PVDF simultan in Emulsion zu polymerisieren. Ausgehend von diesem Ansatz wird der Aufbau von Kern/Schale-Partikeln angestrebt. Im ersten Schritt soll die Synthese des Kerns erfolgen, sodass beim anschließenden Aufbau der PVDF-Hülle während der Polymerisation durch den Einfluss des Kernpolymers zur Ausbildung der β -Phase kommt. Da bei diesem Lösungsansatz interessante Kern/Schale-Partikel synthetisiert werden konnten wird dieser Weg detailliert diskutiert und vorgestellt.

Als Kernpolymer werden PMMA, PGMA und PMA eingesetzt. Die Verwendung von Poly(butylacrylat) als Kern-Polymer ist möglich, wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der zeitintensiven Aufarbeitung nicht weiterverfolgt. Als Material für die Hülle wird immer PVDF eingesetzt. Der gesamte Polymerisationsprozess erfolgt in Emulsion ohne zwischenzeitliches Aufarbeiten in der zuvor vorgestellten Reaktoranlage für die VDF-Emulsionspolymerisation.

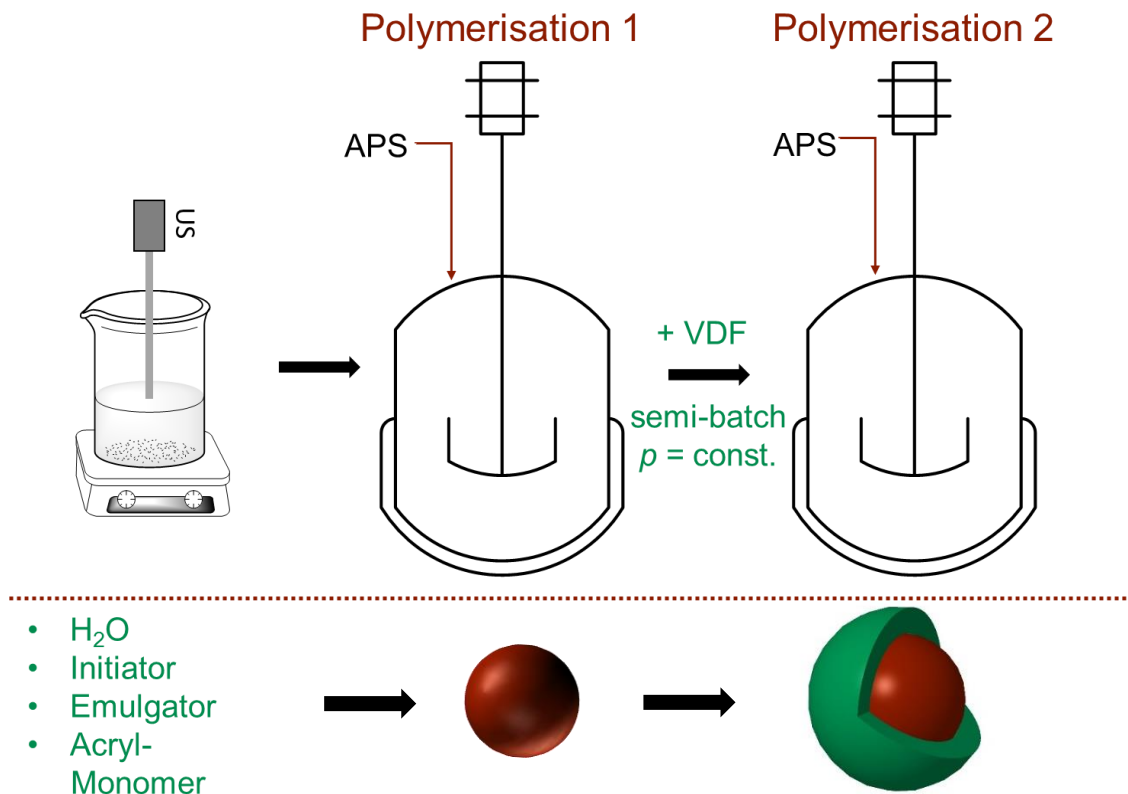


Abbildung 49: Konzept der zweistufigen Emulsionspolymerisation zum Kern/Schale-Aufbau.
1. Satzbetrieb des Kerns; 2. Halbkontinuierliche Schalen Polymerisation.

Zur Herstellung der CSP in Emulsion muss ein Emulgator eingesetzt werden, der mit allen verwendeten Monomeren/ Polymeren kompatibel ist. Verwendet wird wie zur Herstellung von I-PVDF-I in Kapitel 3.4.1 beschrieben, ADONA. Dieser für Fluorpolymere entwickelte Emulgator zeigt auch für die Kernpolymere eine gute Verträglichkeit. Zum Aufbau der CSP wird zuerst der Kern im Satzbetrieb polymerisiert. Anschließend wird in dieser Emulsion direkt die

Polymerisation der PVDF-Hülle durchgeführt. Dabei wird das Monomer VDF kontinuierlich nachdosiert. Der Prozess läuft somit in der halbkontinuierlichen Fahrweise. Die zweistufige Polymerisationsroute ist in Abb. 49 schematisch dargestellt.

Während der Polymerisation der Schale um die PMA-Kerne stieg der VDF-Umsatz schnell auf den maximalen VDF-Feed an. Um einen Druckabfall zu verhindern und da aus Vorversuchen bekannt ist, dass sich zu hohe Verbräuche negativ auf die Qualität auswirken, wird die Rührgeschwindigkeit auf $300 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ reduziert (vgl. (2), Abb. 50). Die gegenteilige Problematik zeigt sich für den PGMA-Kern. Hier muss zusätzlich Initiator zugefügt werden, um den VDF-Umsatz zu steigern (vgl. (3), Abb. 50).

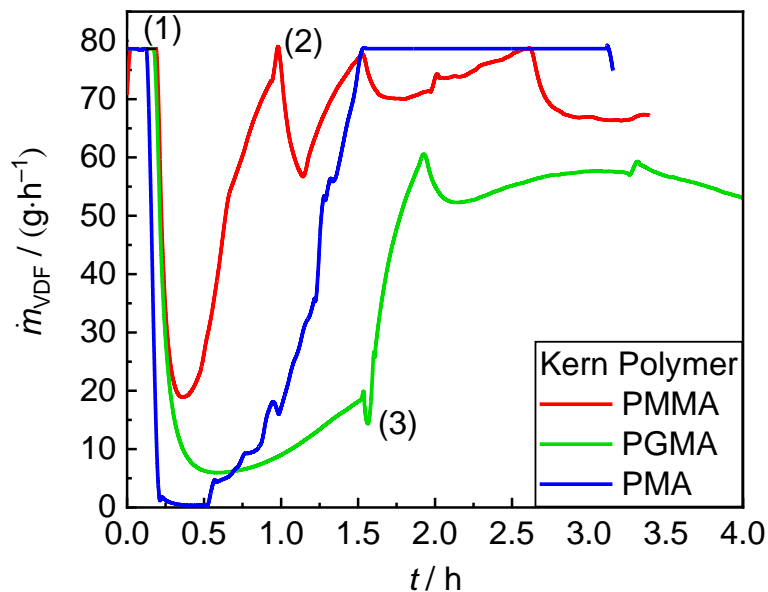


Abbildung 50: VDF-Feed \dot{m}_{VDF} während der Polymerisation der Schale um verschiedene Kerne. (1) Reaktor mit VDF füllen bis zum Erreichen des Reaktionsdrucks; (2) Reduzierung der Rührgeschwindigkeit auf $300 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$; (3) Zugabe von Initiator (ausführliche Beschreibung im Text) (MMA-VDF-31, GMA-VDF-6, MA-VDF-1)

Die genauen Zusammensetzungen der Ansätze und Polymerisationsbedingungen für beide Stufen der Kern/Schale-Synthese sind Tabelle 9 zusammengefasst. Die Anteile vom Kern Monomer und VDF werden, um verschiedene Kerngrößen und unterschiedliche Dicken der Hülle zu erhalten, variiert. Für Core-1 mit PMMA als Kernpolymer wurden 2.0 g Dimethylether als Regler zugegeben, um die Molmasse zu reduzieren und ein lösliches Polymer zu erhalten.

Tabelle 9: Rezeptur und Polymerisationsbedingungen für die vorgestellten CSP. *) 2.0 g Dimethylether wurden als Regler zugegeben. [CSP-n: n), MMA-VDF-30 2) MMA-VDF-31 3) GMA-VDF-4 4) MA-VDF-1 5) MA-VDF-2)]

Probe	Kern-Polymer	$m_{\text{mon}} / \text{g}$ (für Kern)	$T / ^\circ\text{C}$	$m_{\text{VDF}} / \text{g}$ (für Schale)	$p_{\text{VDF}} / \text{bar}$	$T / ^\circ\text{C}$
core-1 ^{*)}	PMMA	26	75	-	-	-
CSP-1	PMMA	15	80	80	25	75
CSP-2	PMMA	5	80	200	25	75
CSP-3	PGMA	7.5	80	150	25	75
CSP-4	PMA	7.5	80	150	25	75
CSP-5	PMA	15	80	100	25	75

Die Charakterisierung der CSP erfolgt sowohl in Dispersion als auch im getrockneten Zustand. Im Folgenden werden je zwei CSP mit PMMA-, PGMA- und PMA-Kern charakterisiert.

4.4.1 Analyse der Größe und Struktur der Kern/Schale-Partikel

Zur Charakterisierung der Partikel im trockenen Zustand werden FESEM-Aufnahmen der Partikel aufgenommen. Diese liefern visuelle Informationen zur Partikelgrößenverteilung, Größe und Oberflächenmorphologie der CSP (vgl. Abb. 51). Das Wachstum der CSP zu verschiedenen Zeitpunkten der Polymerisation wird über den hydrodynamischen Radius via DLS-Messungen verfolgt. Die Kern/Schale-Struktur der Partikel wird durch TEM und SAXS Messungen bestätigt und genauer untersucht.

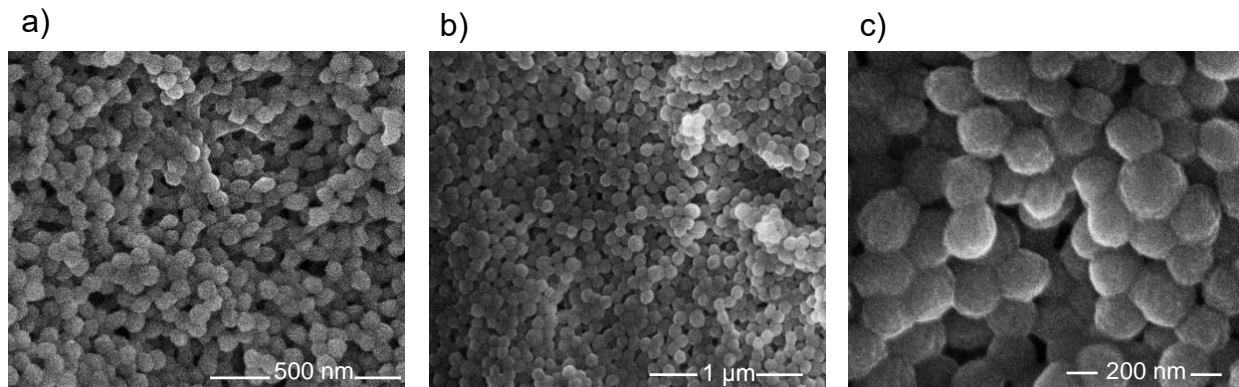


Abbildung 51: FESEM Aufnahmen der erhaltenen Partikel: a) PMMA Kern (Kern-1), b) und c) PMMA-PVDF Kern/Schale-Partikel (CSP-1)

Abb. 51 zeigt beispielhaft FESEM-Aufnahmen von reinem PMMA-Kern Material a) und nach anschließender VDF Polymerisation von Kern/Schale-Partikel in unterschiedlichen Vergrößerungen b,c). Untersucht werden jeweils zerkleinerte Proben des getrockneten Latex. Die Aufnahmen für das PMMA-Kernpolymer zeigen, dass die Polymerisation von MMA im fluoriertem Emulgator „ADONA“ zu den angestrebten sphärischen Partikeln führt. Weiterhin ist eine schmale Größenverteilung zu erkennen. Wie der Aufnahme zu entnehmen ist, weisen die Partikel einen Durchmesser von ca. 50 nm auf. Die Molmasse der Kerne beträgt $M_n = 29300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Aufnahmen (b und c) nach der VDF-Polymerisation deuten auf ein einheitliches Wachstum während der Ausbildung der PVDF Schale hin. Durch die Polymerisation der Schale wurde die Form der Partikel nicht beeinflusst. Eine sphärische Struktur der CS-Partikel und eine schmale Größenverteilung wurden beibehalten. Die Partikel weisen nun einen Durchmesser von ca. 70 nm auf.

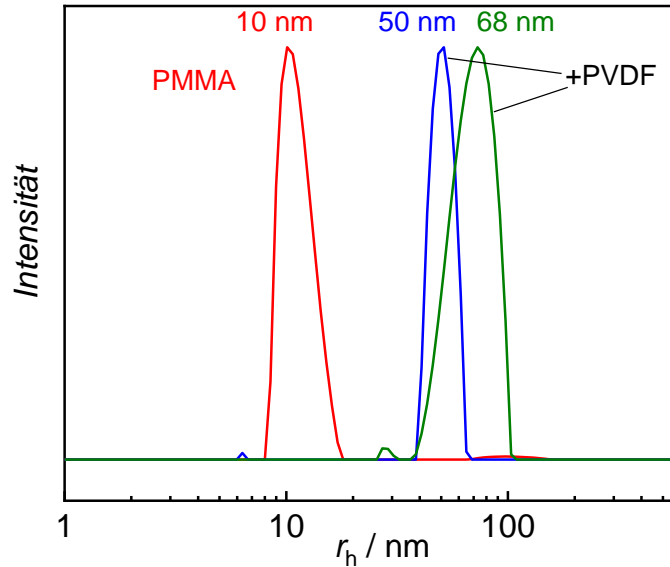


Abbildung 52: PSD der hydrodynamischen Radien r_h aus der DLS für einen PMMA-Kern (rot) und PSD der Kern/Schale-Partikel nach Zugabe von 100 g VDF (blau) und weiteren 100 g VDF (grün). Die gegebenen Radien sind die Maxima der Hauptpeaks.

Die Entwicklung der Größenverteilungen der hydrodynamischen Radien während der Polymerisation von Kern/Schale-Partikeln wird via DLS-Messungen verfolgt und beispielhaft in Abb. 52 für CSP-2 gezeigt. Nach der Polymerisation von MMA weist die Dispersion, die die Kerne liefert, eine Hauptpeakposition von $r_h = 10$ nm (rote Kurve) auf. Während der darauffolgenden VDF Polymerisation verschiebt sich der hydrodynamische Radius zu größeren Werten. Nach der Polymerisation von 100 g VDF liegt die Hauptpeakposition bei $r_h = 50$ nm (blaue Kurve) und nach weiteren 100 g (Σ 200 g VDF) bei $r_h = 68$ nm (grüne Kurve). Die vollständige Verschiebung der monomodalen Verteilung nach der ersten VDF Polymerisation zeigt das nahezu alle Kern-Partikel von PVDF umschlossen werden und somit ein gleichmäßiges Wachstum beobachtet werden kann. Bei längerer VDF Zugabe ist ebenfalls zu erkennen, dass der Großteil der Partikel wächst. Jedoch wird die Verteilung etwas breiter. Dieses Verhalten ist auch für PVDF-Homopolymerisationen zu beobachten¹⁰² und nicht spezifisch für diese Art der PVDF

Polymerisation. Die Ausbildung der Kern/Schale-Struktur wird im Weiteren durch TEM- und SAXS-Messungen bestätigt.

Da den TEM- und SAXS-Messungen eine große Bedeutung bei der Bestätigung der angenommen Kern/Schale-Struktur haben, ist zu beachten, dass es sich bei den hier verwendeten Messmethoden um unterschiedliche Verfahren handelt, die unterschiedlich stark von u.a. physikalischen Effekten oder Gerätecharakteristika beeinflusst werden. Bei dem Vergleich der mit den unterschiedlichen Methoden gewonnen Informationen zur Partikelgröße sind die Besonderheiten dieser Methoden zu berücksichtigen.^{123,124} Besonders die via DLS bestimmten Größen weichen typischerweise zu größeren Werten ab als die mit FESEM, TEM oder SAXS bestimmten Größen. Dieses Verhalten kann durch das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht an der Partikeloberfläche, die das Diffusionsverhalten beeinflusst, erklärt werden.¹²⁵ Der hydrodynamische Radius wird aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet. TEM- oder FESEM-Aufnahmen zeigen hingegen absolute Größen. Die DLS eignet sich jedoch sehr gut zur Verfolgung des Wachstums im Laufe einer Reaktion bzw. zur Bestimmung von Größenänderungen.

Die SAXS-Messungen zur detaillierteren Charakterisierung des Aufbaus der Kern/Schale-Struktur erfolgt in wässriger Dispersion und werden von A. Thünemann an der BAM in Berlin durchgeführt. Es können Informationen über die Größen von Kern und Schale sowie der Kernzusammensetzung gewonnen werden. Die Streuintensitäten für die PMMA-PVDF, PGMA-PVDF und PMA-PVDF CSP mit erhaltener Fit-Kurve (vgl. Gleichung 4.4/2) sind in Abb. 53 bis 55 gezeigt. Zur Auswertung der Messergebnisse kommt das von Bartlett und Ottewill¹²⁶ beschriebene Modell eines sphärischen Kerns mit Radius r_c umhüllt von einer Schale der Dicke Δ zur Anwendung. Dafür wird angenommen, dass die Dicke der Schale einheitlich ist und die Kernradien der folgenden Schulz-Verteilung entsprechen:

$$f(r_c) = \frac{r_c^z}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{z+1}{\bar{r}_c} \right)^{z+1} \exp \left(-\frac{r_c}{\bar{r}_c} (z+1) \right) \quad (4.4/1)$$

Hierbei entspricht \bar{r}_c dem mittleren Kernradius und z einem Parameter zur Berechnung der relativen Breite der Größenverteilung σ_c ($\sigma_c = \sqrt{1/(z+1)}$). $I(q)$ beschreibt die Streuintensitäten der Partikel in Abhängigkeit des Betrags des Streuvektors q (mit ρ_c der Streulängendichte des Kerns, ρ_s der der Schale und k einer Skalierungskonstante).

$$I(q) = k \frac{16\pi^2}{q^6} (\rho_s - \rho_c)^2 \quad (4.4/2)$$

$$\begin{aligned} & \left\{ c_1 + c_2 q \bar{r}_c + c_3 (q \bar{r}_c)^2 \left(\frac{z+2}{z+1} \right) + B(q)^{\frac{(z+1)}{2}} (c_4 \cos[(z+1) D(q)]) \right. \\ & + c_7 \sin[(z+1) D(q)] + q \bar{r}_c B(q)^{\frac{z+2}{2}} (c_5 \cos[(z+2) D(q)] \\ & + c_8 \sin[(z+2) D(q)] \\ & + \left(\frac{z+2}{z+1} \right) (q \bar{r}_c)^2 B(q)^{\frac{z+3}{2}} (c_6 \cos[(z+3) D(q)] \\ & \left. + c_9 \sin[(z+3) D(q)]) \right\} \end{aligned}$$

$B(q)$ und $D(q)$ sind definiert als:

$$B(q) = \frac{(z+1)^2}{(z+1)^2 + 4 (q \bar{r}_c)^2} \quad \text{und} \quad D(q) = \tan^{-1} \left(\frac{2 q \bar{r}_c}{z+1} \right) \quad (4.4/3)$$

Eine genauere Beschreibung der Methode und Herleitung liefert die Literatur.¹²⁶ Die SAXS-Auswertung erfolgte in Zusammenarbeit mit A. Thünemann. Zu beachten ist, dass während des Fits die Dicke der Schale als konstant angenommen wird, um deutliche Ergebnisse zu erhalten. Dies muss in Hinblick auf die TEM-Aufnahmen, die kleine Unterschiede in der Schalendicke zeigen, bei der Interpretation beachtet werden. Die Dichte der PVDF-Schale wurde mit $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ebenfalls als konstant angenommen. Die Auswertung der verschiedenen Proben zeigt, dass in allen Fällen die Dichte des Kerns größer ist als die Dichten der jeweiligen Homopolymere (PMMA, PGMA oder PMA). Dies deutet darauf hin, dass im Kern neben dem Acrylat- bzw. Methacrylatpolymer PVDF vorliegt. Um die Menge PVDF im Kern zu quantifizieren, werden die Volumenanteile ϕ_c von PMMA, PGMA und PMA im Kern wie folgt ermittelt:

$$\phi_c = \frac{\rho_c - \rho_s}{\rho_{c,bulk} - \rho_s} \quad (4.4/4)$$

$\rho_{c,bulk}$ entspricht der Dichte des jeweils verwendeten Homopolymers, ρ_s der Dichte der Schale und ρ_c der Dichte des Kerns. Die Volumenanteile der Acrylat- bzw. Methacrylatpolymere betragen zwischen 30 und 56%. Der PVDF-Anteil in den Kernen ist somit nicht vernachlässigbar. Eine detaillierte Übersicht über die Ergebnisse der SAXS-Analyse liefert Tabelle 10. Die aus den

SAXS-Messungen erhaltenen Streukurven (grau) und die ermittelten Fits (rot) werden für die unterschiedlichen CSP in den Abb. 53 bis 55 gezeigt.

Tabelle 10: Ergebnisse aus der Analyse der SAXS Fit-Kurven: Dichte des Kernpolymers in Substanz $\rho_{c,bulk}$, im CS-Partikel ρ_c , mittlerer Kernradius \bar{r}_c , relative Breite der Kerngrößenverteilung σ_c , Dicke der Hülle Δ und Volumenanteil des Kernpolymers im Kern ϕ_c . Kernpolymer: 1-2-PMMA; 3-PGMA; 4-5-PMA.*Parameter aus dem Fit

Probe	$\rho_{c,bulk}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ρ_c^* $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	\bar{r}_c^* nm	σ_c^* %	Δ^* nm	ϕ_c^*
CSP-1	1.18	1.60±0.15	38.2±0.7	12	4.0	0.30
CSP-2	1.18	1.60±0.05	45.1±0.3	10	3.5	0.30
CSP-3	0.805	1.50±0.21	33.9±1.0	14	3.5	0.29
CSP-4	1.22	1.46±0.04	45.2±0.3	12	3.5	0.57
CSP-5	1.22	1.60±0.06	33.2±0.4	12	3.8	0.32

Die Daten in Tabelle 10 zeigen, dass die Volumenanteile der Kernpolymere, unabhängig davon ob es sich um ein Acrylat oder Methacrylat handelt, nahezu identisch (mit Ausnahme von CSP-4) sind. Da sich die entsprechenden Polymerisationen in ihren Rezepturen in Hinblick auf die Menge an Monomer für die Kernpolymerisation und verbrauchter Menge VDF für die Schale zum Teil deutlich unterscheiden, ist davon auszugehen, dass das gasförmige VDF zu Beginn des zweiten Polymerisationsschrittes in die Kerne eingetreten ist. An dieser Stelle wird der Druck im Reaktor durch einströmendes VDF langsam erhöht bis der gewünschte Reaktionsdruck erreicht ist und konstant gehalten wird. Ein Eintreten von VDF in die Kerne bzw. die eintretende Menge kann zu diesem Zeitpunkt durch den Versuchsaufbau nicht erfasst werden. Es ist bekannt^{127,128}, dass VDF-

und MMA-Einheiten miteinander wechselwirken können, sodass die Polymere eine Mischbarkeit zeigen. Dies wird durch den homogenen Charakter der Kerne (SAXS) bestätigt.

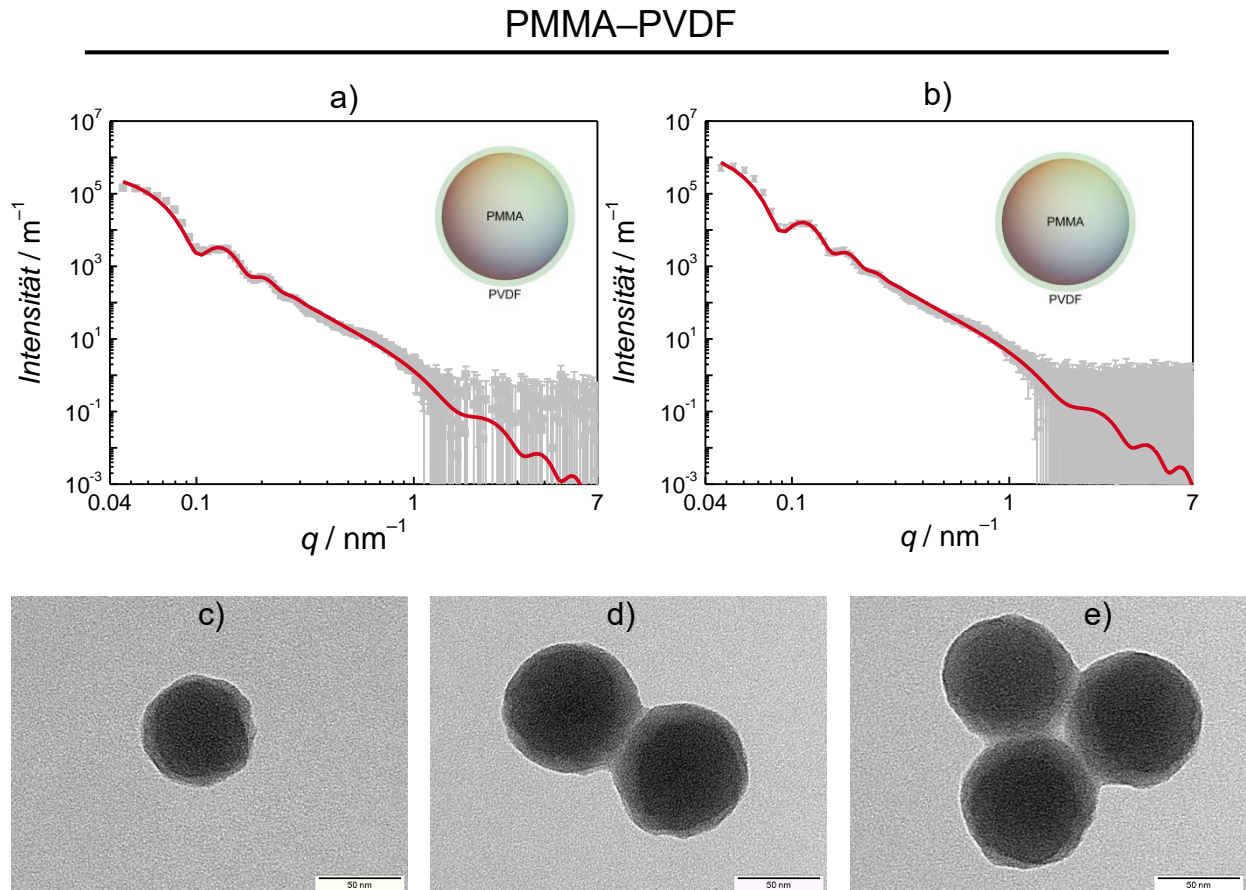


Abbildung 53: Streukurven (grau) und resultierende Fit-Kurven (rot) für PMMA-PVDF CSP
a) CSP–1 b) CSP–2, c-e) TEM Aufnahmen bestätigen Kern/Schale-Struktur

Auch die TEM-Aufnahmen (Abb. 53-55) zeigen keine Hinweise auf Separationen innerhalb der Kerne. Tritt nun ein in der Wasserphase gebildetes Radikal in den Kern ein, indem gelöstes VDF vorliegt, kommt es zur Polymerisation und zur Bildung von PVDF innerhalb des Kerns. Die Schale der CSP ist deutlich sichtbar und besteht ausschließlich aus PVDF. Dies lässt sich durch das Erreichen eines Löslichkeitsmaximums von VDF innerhalb des Kerns erklären. Als Analogie hierzu kann die Saatpolymerisation gesehen werden. Eine bestimmte Konzentration VDF kann zu

Beginn der Polymerisation im Partikel gelöst werden (hier bspw. ϕ_c : ~ 0.70). Abweichend von der Saatpolymerisation zeigt das Saatpolymer keine Löslichkeit in VDF. Daher werden keine homogenen Partikel gebildet, sondern durch die fortlaufende VDF Polymerisation wird eine Schale aus reinem PVDF gebildet.

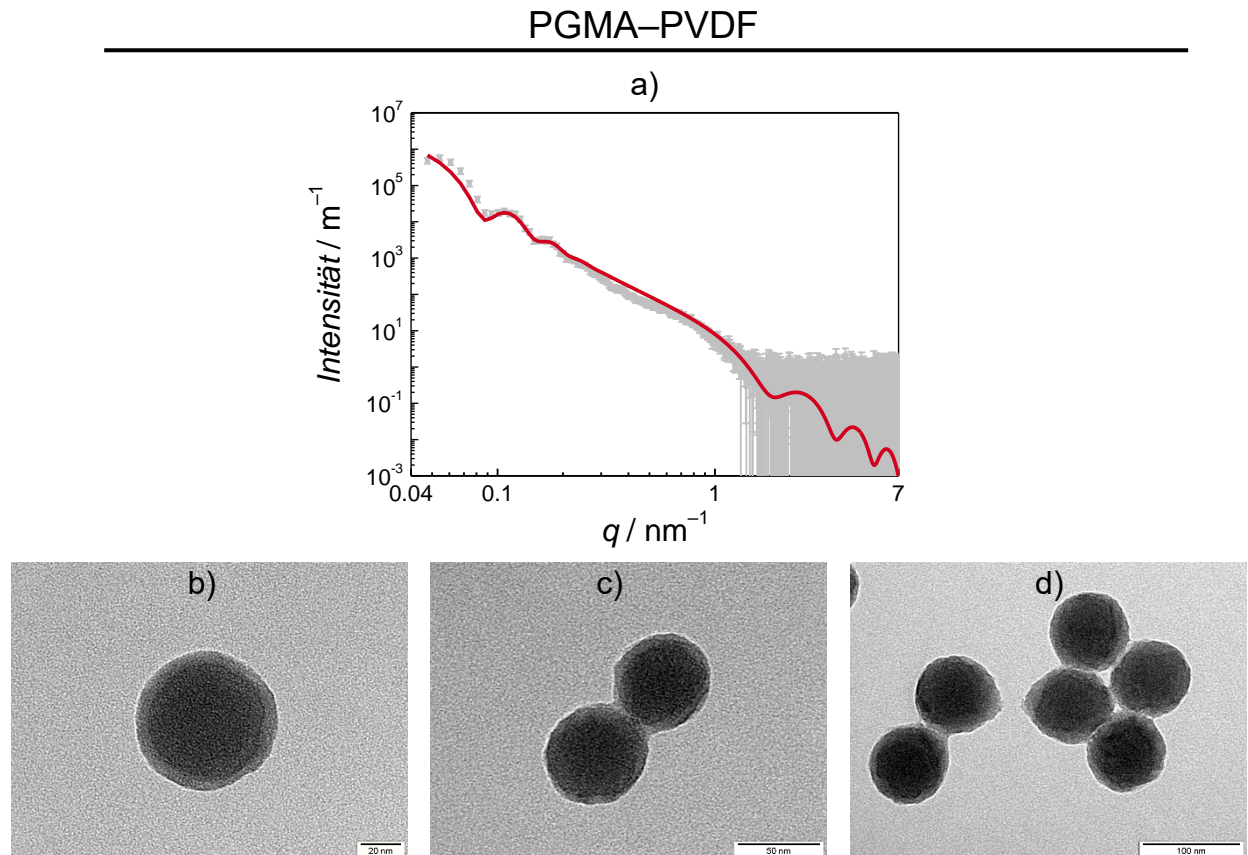


Abbildung 54: a) Streukurve (grau) und resultierende Fit-Kurve (rot) für PGMA-PVDF, (CSP–3), b-d) TEM Aufnahmen bestätigen Kern/Schale-Struktur

Um unterschiedliche Kerngrößen zu erhalten wurde die eingesetzte Menge Monomer während der Versuchsreihe bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen variiert. Die Ergebnisse zeigen Kerngrößen zwischen 33 und 45 nm bei einem fast identischen PVDF-Volumenanteil im Kern von $\sim 70\%$. Nur CSP–4 weist mit 44% einen abweichenden PVDF-Anteil auf. Dies zeigt, dass die Kerngrößen nicht mit den eingesetzten (Meth)Acrylat-Mengen korrelieren und somit (im betrachteten Bereich) nicht durch unterschiedliche Mengen Monomer beeinflusst werden können.

PMA-PVDF

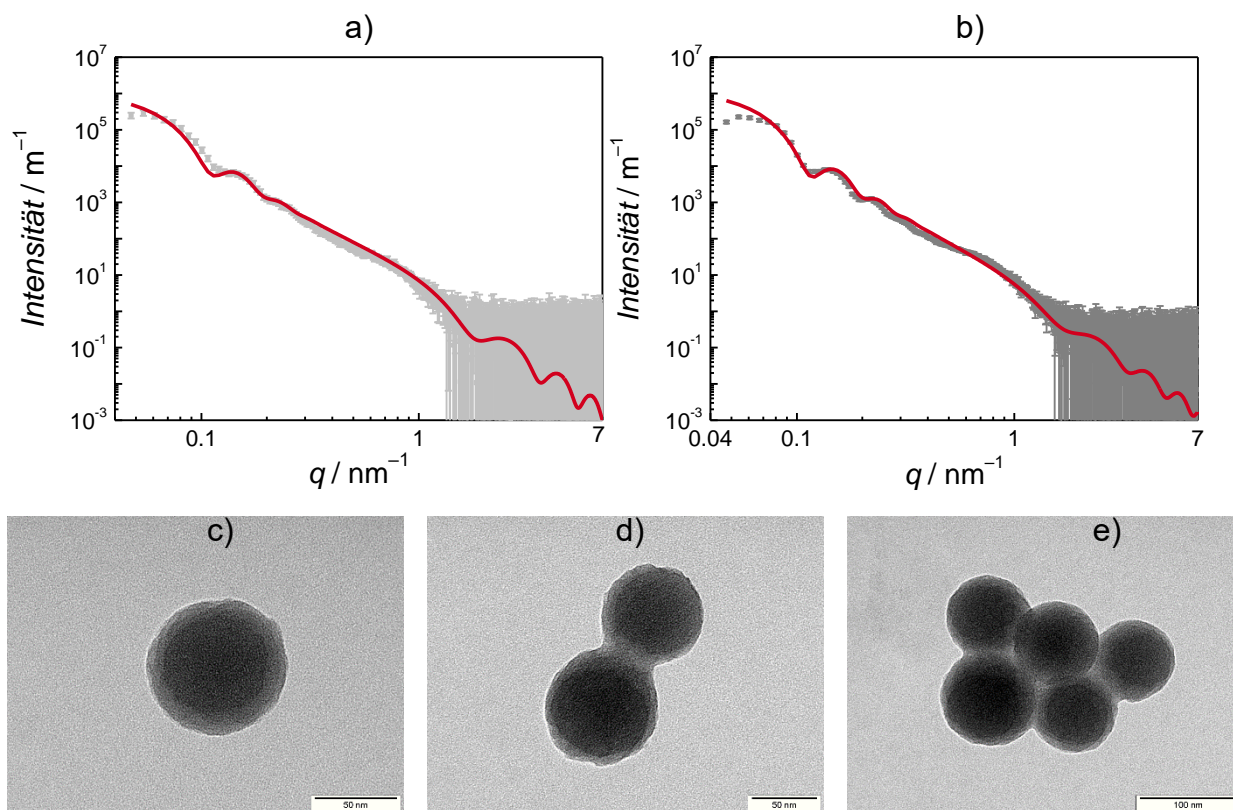


Abbildung 55: Streukurven (grau) und resultierende Fit-Kurven (rot) für PMMA-PVDF CSP d) CSP-4 e) CSP-5, c-e) TEM Aufnahmen bestätigen Kern/Schale-Struktur

Die durch die SAXS-Messung bestätigte Kern/Schale-Struktur, kann visuell durch die gezeigten TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Die Abb. 53-55 zeigen beispielhaft TEM-Aufnahmen für Kern/Schale-Partikel mit PMMA, PGMA und PMA als Kernpolymer. Bei dem dunkleren Kern in der Mitte der Aufnahmen handelt es sich um das Kernpolymer bzw. wie durch die SAXS-Auswertung bekannt aus einem Gemisch vom Kernpolymer und PVDF. Um diese innere Struktur ist auf allen Einzelaufnahmen eine hellere und dünnere Schicht zu erkennen, die Schale. Die TEM-Aufnahmen zeigen einzelne Partikel, aber auch zwei zusammenhängende Partikel oder Cluster-ähnliche Anordnungen. Diese Partikelaggregation lässt sich auf die Filmbildung zurückführen und nicht auf den Polymerisationsprozess. Alle Aufnahmen zeigen aber unabhängig von der

Partikelanordnung die zu bestätigende Kern-Schale-Struktur der einzelnen Partikel. Ebenfalls bestätigen die TEM Aufnahmen die Größen von Kern und Schale. Alle Partikel zeigen eine dünne ca. 4 nm dicke PVDF Schale. Die Schale ist nicht rund um ein Partikel gleich ausgeprägt und weist geringe Änderungen in ihrer Dicke auf. Das Polymerisationsziel, eine geschlossene Schale um die Kernpartikel zu bilden, kann für alle Aufnahmen durch TEM, SAXS und FESEM, unabhängig vom Kernpolymer bestätigt werden.

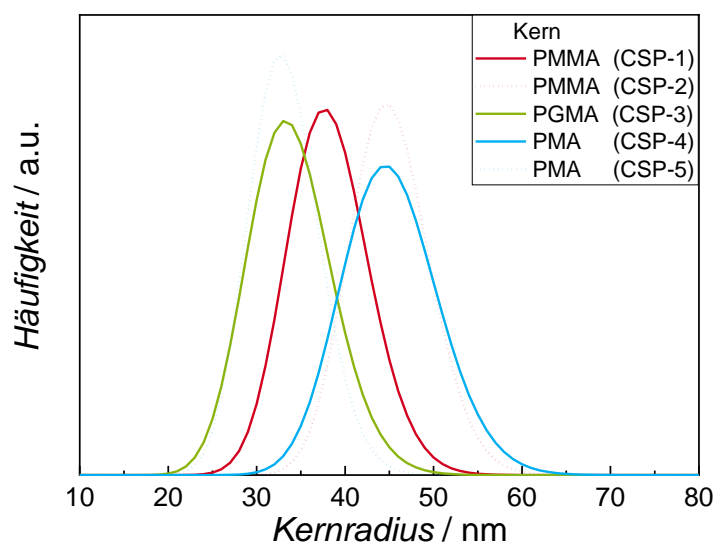


Abbildung 56: Darstellung der mittels SAXS bestimmten Kernradius-Verteilungen für die unterschiedlich CSP.

Die mittels SAXS ermittelten Kernradius-Verteilungen in Abb. 56 zeigen, dass für die zuvor diskutierten CSP enge Verteilungen zu beobachten sind. Dies bestätigt zusätzlich das einheitliche Wachstum der Partikel für den ersten Polymerisationsschritt. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass ~75% des Volumens der CSP auf den Kern entfällt. Dies kann durch die zuvor diskutierte Mischung von Kern und Schalenpolymer im CSP-Kern erklärt werden. Die reinen PVDF-Schalen zeigen hingegen nur geringe Unterschiede in ihren Dicken. Dies kann durch die Korrelation des Volumens der Schale mit der ihrer dritten Potenz der Dicke (Δ^3) erklärt werden. Die DLS Messungen können zur Beobachtung des Wachstums der CSP herangezogen werden, sie geben jedoch insbesondere im zweiten Polymerisationsschritt keine Auskunft darüber welcher Teil des Partikels (Kern, Schale oder beides) wächst.

Um weitere Informationen, insbesondere zum thermischen Verhalten der CSP zu erhalten, werden DSC-Messungen durchgeführt. Abb. 57 zeigt die zweiten Aufheizkurven für die unterschiedlichen CSP im Vergleich zu PVDF-Homopolymer.

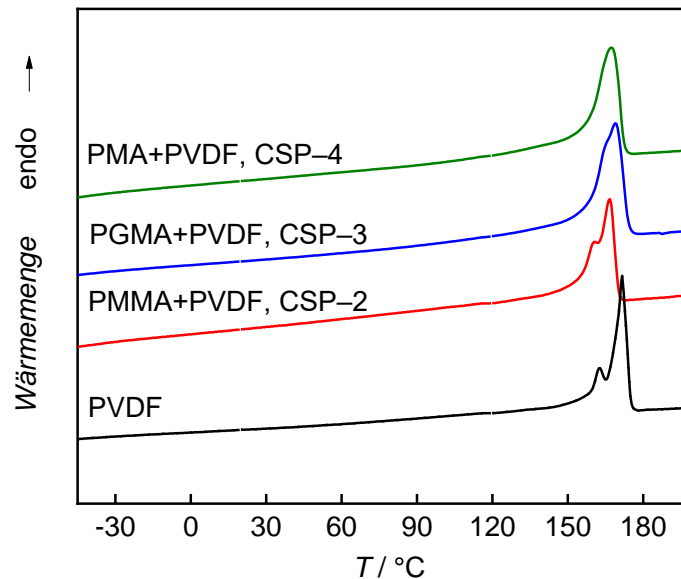
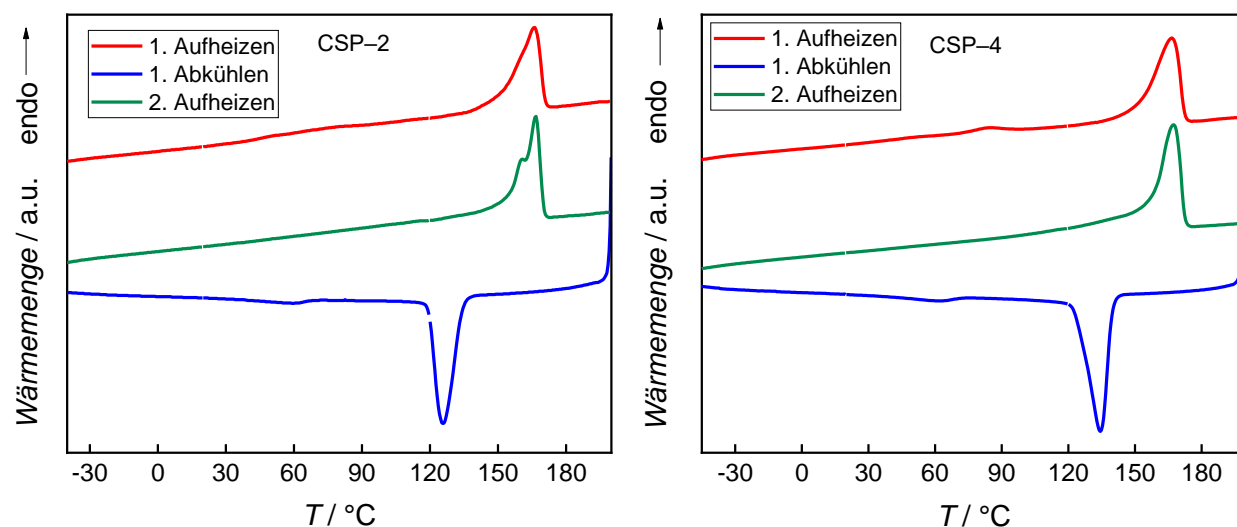


Abbildung 57: Vergleich der zweiten DSC-Aufheizkurven von Kern/Schale-Partikeln mit unterschiedlichen Kernen und PVDF-Homopolymer.

Die DSC-Kurven für die CSP zeigen, dass ihr thermisches Verhalten sehr ähnlich dem eines PVDF-Homopolymers ist. Besonders deutlich wird dies beim CSP-2 (PMMA-Kern). Alle Kurven für die CSP zeigen einen Schmelzpeak zwischen 167 und 169 °C, für PVDF liegt dieser bei 171 °C. Zudem weist PVDF einen zweiten weniger stark ausgeprägten Schmelzpeak bei 162 °C auf. Dieser ist für CSP-2 bei 160 °C vorhanden. CSP-4 mit PMA-Kern weist einen monomodalen Peak auf und ist auf den geringeren PVDF-Anteil bei diesen Partikeln zurückzuführen. Die Kurve für die CSP mit PGMA-Kern weist eine kleine Schulter aufseiten niedriger Temperaturen neben dem Hauptpeak auf. Um Informationen über das Originalmaterial zu erhalten, werden zusätzlich die ersten Aufheizkurven betrachtet. Abb. 58 zeigt diese für einen CSP mit PMMA- (CSP-2) und einen mit PMA-Kern (CSP-4). Es ist zu erkennen, dass kaum Unterschiede zwischen erster und

zweiter Aufheizkurve auftreten. Bei CSP-2 ist lediglich der zweite Schmelzpeak erst in der zweiten Aufheizkurve deutlich zu erkennen. In der ersten Aufheizkurve ist dieser nur als Schulter sichtbar.

Abbildung 58: Vergleich der ersten (rot) und zweiten (grün) Aufheizkurve für CSP-2 (PMMA) und CSP-4 (PMA)



Ein hiervon abweichendes Verhalten weisen die CSP mit GMA-Kern (CSP-3) auf, vgl. Abb. 59. Die erste Aufheizkurve (rote Linie) zeigt bei 65 °C einen ausgeprägten Peak und bei 91 °C eine Schulter. Der Hauptpeak tritt bei 168 °C in Erscheinung. Beim Abkühlen dieser Probe tritt der Rekristallisationspeak bei 136 °C mit einer kleinen Schulter bei 129 °C auf und ein weiterer kleiner Peak ist bei 58 °C sichtbar. Beim Wiederaufheizen zeigt die zweite Aufheizkurve nur noch einen Peak bei 168 °C. Dieselbe Polymerkombination, unter gleichen Bedingungen polymerisiert jedoch mit einem höheren GMA-Gehalt (15 g im vgl. zu 7 g) im Ansatz, zeigt in der ersten Aufheizkurve (rot gestrichelt, Abb. 59) einen deutlich stärker ausgeprägten Peak bei 68 °C. Die Abkühlkurve und die zweite Aufheizkurve unterscheiden sich kaum von denen mit geringerem GMA-Gehalt und werden daher nicht gezeigt.

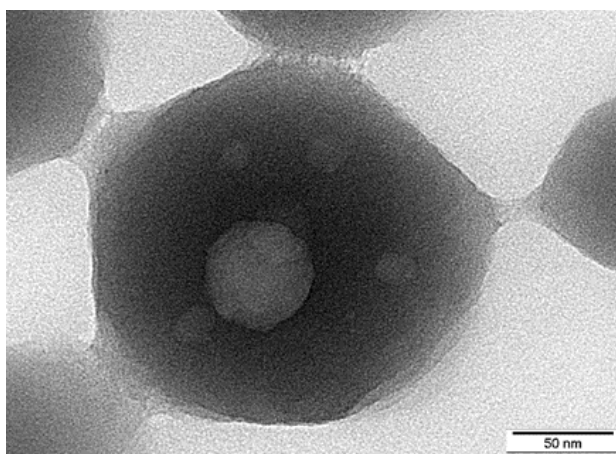
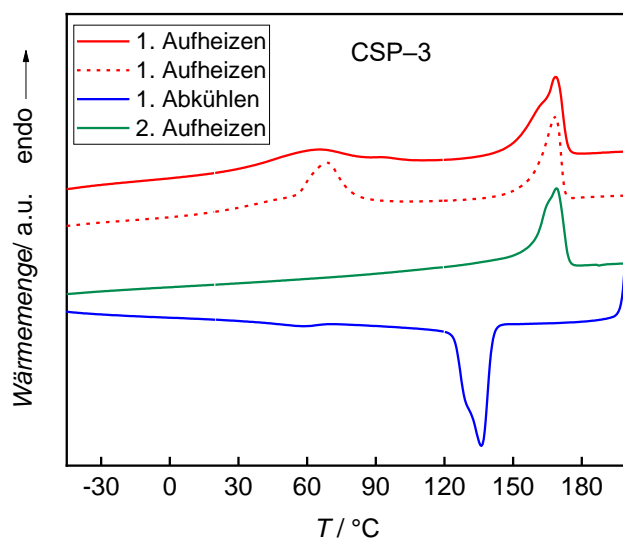


Abbildung 59: DSC Kurven für CSP-3 mit GMA Kern (oben). Die gestrichelte Linie und die TEM Aufnahme (unten) zeigen ein CSP-3* mit höherem GMA Monomeranteil.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Li et al.¹²⁷ für ein System bestehend aus einem PVDF-Kern mit PMMA-Schale, welches durch Mischen (blending) von PVDF- und PMMA-Latices hergestellt wurde, beschrieben. Dieses Verfahren führt zu heterogenen Mischungen von PVDF reichen Domänen und PMMA reichen Domänen mit separaten Schmelzpeaks bei 160 °C und 88 °C. Die geringere Schmelztemperatur des PVDF kann hier durch das Vorhandensein von kleinen nicht perfekten PVDF-Kristallen erklärt werden. Hohe Schmelztemperaturen sprechen hingegen für reine PVDF-Kristalle. Die zweite Aufheizkurve zeigt ebenfalls nur einen

Schmelzpeak bei 156 °C. Der Erklärung von Li folgend ist davon auszugehen, dass ein einzelner Schmelzpeak bei hohen Temperaturen große und reine PVDF-Kristalle repräsentiert. In Analogie bedeutet dies für die CSP mit GMA-Kern, dass zunächst ein System mit reinen gut kristallisierten PVDF Domänen und einigen kleinen imperfekten PVDF Kristallen vorliegt. Durch das Aufheizen verschwinden die kleineren imperfekten PVDF-Kristalle und es ist in der zweiten Aufheizkurve nur noch ein Peak zu erkennen. Übertragen auf die DSC-Ergebnisse der CSP mit PMMA oder PMA-Kern kann somit davon ausgegangen werden, dass sich während der Polymerisation nur große PVDF-Kristalle bilden, da die erste und zweite Aufheizkurve nahezu identisch sind. Die Kristallinitäten (vgl. Tabelle 11) des PVDF in der Hülle variieren zwischen 40% (CSP–1) und 47% (CSP–4). Der Einfluss des Kernpolymers auf die Ausprägung der Kristallinität ist somit gering.

Tabelle 11: Kristallinität des PVDF im CSP Komposit

Probe	Kristallinität / %
CSP–1	40
CSP–2	43
CSP–3	43
CSP–4	47
CSP–5	44

Zusammenfassend mit den Erkenntnissen aus der SAXS-Auswertung deuten die DSC-Ergebnisse für CSP–2 und CSP–4 daraufhin, dass es sich bei diesen Kernen um homogene Mischungen aus dem für die Kernpolymerisation eingesetzten Polymer und PVDF handelt. Die Hülle besteht aus reinem PVDF. CSP–3 mit PGMA als Kernpolymer weist eine eher heterogene Polymermischung im Kern aus beiden Polymeren auf. Die Hülle besteht jedoch wie angestrebt aus reinem PVDF. Mit den vorangegangenen Interpretationen und Erklärungen kann auch das Verhalten von CSP–3* mit einem höherem GMA-Anteil, welche im TEM (Abb. 59, unten) einen heterogenen Kern mit mehreren Einschlüssen zeigt, erklärt werden. Eine Auswertung der SAXS-Ergebnisse mit einem Kern/Schale-Modell war hier ebenfalls nicht möglich, da diese eher in einer Himbeer-Struktur vorliegen. Wie zuvor gezeigt, ist mit einem geringen GMA-Gehalt im Ansatz eine deutlich zu erkennende Kern/Schale-Struktur herstellbar. Die gewonnenen Erkenntnisse deuten auf

unterschiedliche Wechselwirkungen der verschiedenen Kernpolymere mit dem VDF/PVDF während der Polymerisation der Schale hin. Mit angepassten Rezepturen kann, wie SAXS und TEM (Abb. 53-55) eindeutig zeigen, mit allen hier vorgestellten Kernpolymeren eine Kern/Schale-Struktur aufgebaut werden.¹³²

4.4.2 Kristallstruktur der PVDF-Hülle

Um Informationen über die Kristallstruktur der PVDF Schale zu erhalten, werden FT-IR und XRD-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der FT-IR-Messungen für CSP mit PMMA-, PGMA- und PMA-Kern sind in Abb. 60 dargestellt. Die für die verschiedenen Phasen des PVDF charakteristischen Peaks sind literaturbekannt und in der Abb. 60 durch vertikale Linien gekennzeichnet.^{5,129} Eine Differenzierung zwischen β - und γ -Phase ist im IR durch nah beieinanderliegende Peaks nicht eindeutig möglich. Dies ist auf die Ähnlichkeit der Konformationen der Polymerketten zurückzuführen. Bei der β -Phase handelt es sich um eine all Trans (TTT) Konformation und bei der γ -Phase um eine T3FT3G'-Konformation.^{5, 130} Im IR resultiert daraus für beide Phasen ein Signal bei 840 cm^{-1} . Die γ -Phase zeigt ein zusätzliches Signal bei 833 cm^{-1} und hebt sich so von der β -Phase ab. Wie der Ausschnittsvergrößerung (b), Abb. 60) zu entnehmen ist, zeigen die IR-Spektren für die CSP nur ein Signal bei 840 cm^{-1} . Dies bestätigt das Vorhandensein von β -phasigem PVDF in der Schale. Zudem ist der für die β -Phase charakteristische Peak bei 1279 cm^{-1} sichtbar. Im Vergleich zum PVDF-Homopolymer aus der Emulsionspolymerisation ist dieses Signal deutlich ausgeprägter, was auf eine Beeinflussung der Konformation durch die CSP-Struktur schließen lässt. Es liegt jedoch keine reine β -Phase vor, da auch die charakteristischen Peaks für die α -Phase in den Spektren zu finden sind.

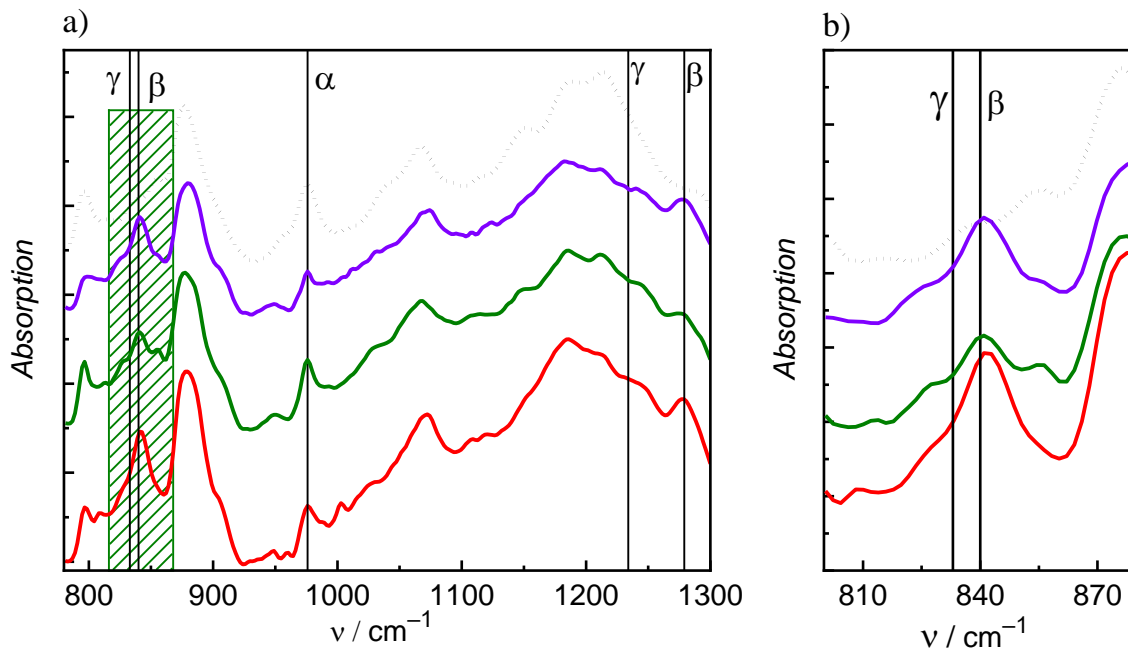


Abbildung 60: FT-IR Ergebnisse für PMMA-PVDF (CSP-1, rot), PGMA-PVDF (CSP-3, grün), PMA-PVDF (CSP-4, lila) und PVDF Homopolymer (schwarz) . a) Die Vertikalen Linien markieren die für die α -, β -, und γ -Phase charakteristischen Peakpositionen. b) γ - und β -Region im Detail.

Um den Einfluss des Kernpolymers auf die Kristallstruktur des PVDF zu quantifizieren, werden die Anteile an α - und β -Phase bestimmt. Hierzu erfolgt eine Dekonvolution der IR-Spektren unter der Annahme, dass nur α - und β -Phase vorliegt. Der Anteil an β -Phase $F(\beta)$ in den kristallinen PVDF-Bereichen wird, wie von Gregorie¹³¹ beschrieben, berechnet. Die erhaltenen Anteile sind in Tabelle 12 dargestellt und zeigen, dass das PVDF-Homopolymer aus der Emulsionspolymerisation mit 31% den geringsten Gehalt an β -Phase aufweist. Die Betrachtung des PVDF, welches als Schale um einen Kern polymerisiert wird, zeigt im Falle von CSP-1 (PMMA-Kern) und CSP-4 (PMA-Kern) mit Anteilen von 58% und 60%, dass nahezu eine Verdopplung des β -Anteils erreicht werden kann. Für das CSP mit PGMA-Kern konnte ein Anteil von 45% ermittelt werden. Die Daten zeigen, dass die Kern/Schale-Struktur mit Poly(meth)acrylat-Kernen zu einem signifikanten Anstieg der β -Phase im kristallinen Teil des PVDF führt.

Tabelle 12: Anteil $F(\beta)$ von β -phasigem PVDF in den kristallinen PVDF-Bereichen aus Dekonvolution der entsprechenden IR-Spektren.

Probe	$F(\beta)$ / %
PVDF Homopolymer	31
CSP-1 (PMMA Kern)	58
CSP-3 (PGMA Kern)	45
CSP-4 (PMA Kern)	60

Um die FT-IR Ergebnisse und die präferierte Bildung der β -Phase durch den Kern/Schale-Aufbau zu verifizieren, werden XRD-Messungen durchgeführt. Die hieraus erhaltenen Daten zeigen in Abb. 61 eindeutig Unterschiede zwischen PVDF-Homopolymer und PVDF, welches als Hülle in einem CSP fungiert.

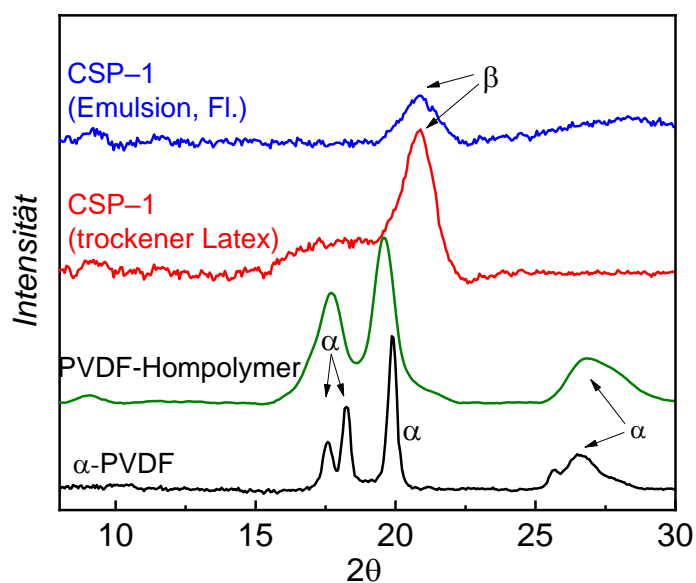


Abbildung 61: XRD-Analyse von CSP-1 (PMMA-PVDF) gemessen in flüssiger Emulsion (blau) und als trockener Latex (rot).¹³² Zum Vergleich PVDF-I Homopolymer aus der Emulsionspolymerisation (grün) und α -phasigem PVDF-I aus einer Hochdruckpolymerisation in scCO_2 .⁶⁹.

Martins et al.¹²⁹ geben für die verschiedenen Phasen (α , β , γ), die das PVDF ausbilden kann, folgende charakteristische 2θ Werte^{69,129,131} an:

2θ (α Phase): 17.66°; 18.30°; 19.90°; 26.56°.

2θ (β Phase): 20.26°.

2θ (γ Phase): 18.5°; 19.2°; 20.04°.

Das Spektrum für ein PVDF-Homopolymer aus der Emulsionspolymerisation zeigt Ähnlichkeit zur α -PVDF Referenzprobe und die charakteristischen α -Peaks, während CSP-1 ein eindeutiges Signal bei 20.26° zeigt. Für CSP-1 ist kein Peak bei 26.56° zu finden, welcher typisch für die α -Phase wäre. CSP-1 besitzt einen PMMA Kern und zeigt besonders deutlich die präferierte Bildung der β -Phase in der PVDF Hülle. Der Partikel setzt sich aus ~40% PMMA und ~60% PVDF zusammen, die Hüllendicke beträgt wie zuvor ermittelt 4.0 nm. Die Messung der flüssigen Emulsion (blaue Kurve) zeigt fast ausschließlich ein Signal für die β -Phase d.h., dass die β -Phase bereits in der Emulsion vorliegt und nicht erst später bei der Filmbildung oder Trocknung der Emulsion entsteht. In der XRD-Kurve für die getrockneten Partikel (rote Kurve) wird das Signal für die β -Phase deutlicher, jedoch kommt ein breiter Peak zwischen 16.6° und 19.2° zum Vorschein. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Mischung aus α - und γ -Phase. Die XRD-Ergebnisse (s. Abb. 61) bestätigen, dass das PVDF in der Hülle der CSP aus einer Mischung verschiedener Phasen besteht, wobei die β -Phase dominiert. Wohingegen das PVDF aus einer Homopolymerisation in Emulsion (schwarze Kurve, Abb. 61) nur die Peaks für die α - und γ -Phase zeigt.

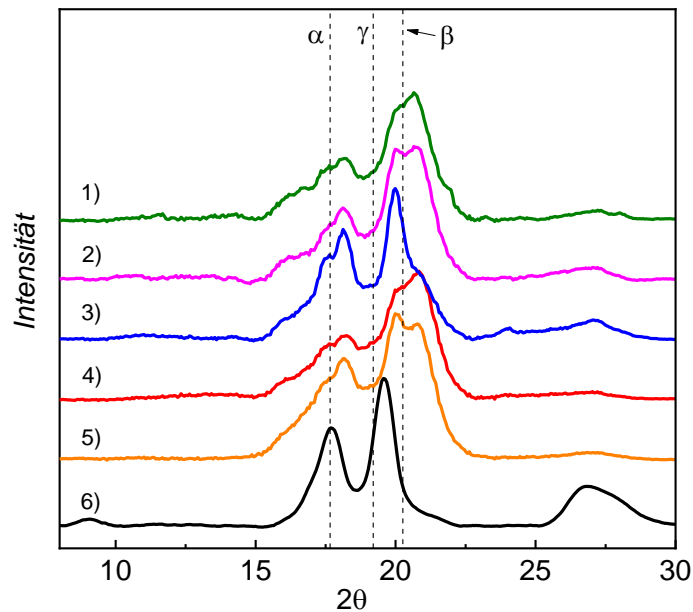


Abbildung 62: XRD-Analyse der Kristallstruktur der PVDF-Schale bei verschiedenen Kernpolymeren: 1) CSP-2, 2) CSP-3, 3) CSP-3*, 4) CSP-4, 5) CSP-5, 6) PVDF-Homopolymer aus der Emulsionspolymerisation

Durch TEM und SAXS Untersuchungen konnte eindeutig die erfolgreiche Synthese von Kern/Schale-Partikel mit PVDF-Hülle gezeigt werden. Die Kerne der CSP mit unterschiedlichem Kernmaterial weisen in Abhängigkeit von der Rezeptur einen Durchmesser von ~40 nm auf. Die den Kern umhüllende Schale zeigt eine Dicke von 3-4.5 nm. Durch die SAXS Messungen wurde deutlich, dass die Kerne aus einer Mischung von Kern- und Hüllenmaterial besteht. Die Untersuchung der Kristallinität der PVDF-Schale mittels DSC, FT IR und XRD zeigen, dass der Anteil der gewünschten β -Phase durch die Bildung der Kern/Schale-Struktur deutlich höher als in reinem PVDF aus der Emulsionspolymerisation. Die gewünschte Kristallstruktur konnte sowohl in der wässrigen Emulsion, also auch im getrockneten Latex nachgewiesen werden.

5 FAZIT

Neben der Optimierung der Reaktoranlage zur Herstellung stabiler Emulsionen konnte durch die vielfältige Variation der Reaktionsparameter das Verständnis der halbkontinuierlichen Emulsionspolymerisation von VDF verbessert werden. Es ist somit möglich Iod funktionalisiertes PVDF mit gezielten Molmassen und geringen Dispersitäten für weiterführende Modifikationen zu synthetisieren. Durch die Unterstützung von Computersimulationen wurden Transferkonstanten bestimmt, die als Basis für detaillierte kinetische Modelle der VDF Emulsionspolymerisation dienen können. Zudem wurde durch die Modellierung der Wachstums- und Transferreaktionen in der ITP von VDF das Verständnis des Prozesses insbesondere in der Initialisierungsphase der ITP verbessert. So ist eine gute Kontrolle der ITP trotz einer schlechten Transferleistung aufgrund der halbkontinuierlichen Betriebsweise möglich. In diesem Zusammenhang ist es gelungen eine Synthesestrategie mit einem Druckwechsel innerhalb einer Reaktion zu entwickeln mit der die Kontrolle durch die ITP weiter verbessert wurde.

Des Weiteren gelang erstmals die Synthese von Kern/Schale-Partikeln mit PVDF als Hüllenmaterial. Der Herstellungsprozess der neuartigen Komposite verläuft ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung in Emulsion, beginnend mit einem Kern besteht aus Poly(meth)acrylat. Durch eine umfassende Charakterisierung der Komposite konnte der Kern/Schale-Aufbau zweifelsfrei nachgewiesen werden. Zudem liegt das PVDF in der Schale überwiegend in der für elektrische Anwendung interessanten β -Phase vor.

Als Anknüpfungspunkt für zukünftige Arbeiten ist die Polymerisation mit anderen Emulgatoren und Kettentransferreagenzien zu nennen, um so bspw. die Partikelgrößen und Funktionalisierung am PVDF für weitere Modifikationen zu verändern. So ist für die Synthese von Blockcopolymeren bestehend aus PVDF und einem biologisch abbaubaren Polymer, eine Hydroxid-Gruppe am Kettenende des PVDF-Blocks für den Aufbau des zweiten Blocks erstrebenswert. Zudem ist eine Erweiterung des Reaktoraufbaus für die Synthese von Copolymeren denkbar. Unter Verwendung von Hexafluorpropylen als Comonomer wird die Löslichkeit des Produkts erhöht, sodass gegebenenfalls auf die Verwendung eines Transferreagenzes verzichtet werden kann.

Hinsichtlich der Kern/Schale-Partikel ist die Untersuchung weiterer Kernmaterialien interessant. Neben Kernen aus anderen Polymeren sind auch Komposite mit anorganischen Kernen denkbar.

6 VERZEICHNISSE

6.1 Wissenschaftliche Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen:

"Poly(meth)acrylate-PVDF core-shell particles from emulsion polymerization: preferential formation of the PVDF β crystal phase"

F. Brandl, A. F. Thünemann, S. Beuermann, *Polym. Chem.*, **2018**, 9, 5359.

"Kinetic Monte Carlo simulation based detailed understanding of the transfer processes in semi-batch iodine transfer emulsion polymerizations of vinylidene fluoride"

F. Brandl, M. Drache, S. Beuermann, *Polymers*, **2018**, 10, 1008.

"Halbkontinuierliche Emulsionspolymerisation von Vinylidenfluorid"

F. Brandl, S. Beuermann, *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, 90, 372.

"Propagation kinetics of isoprene - glycidyl methacrylate copolymerizations investigated via PLP-SEC"

F. Brandl, M. Drache, J. E. S. Schier, T. Nentwig, D. Contreras-López, E. Saldívar-Guerra, R. A. Hutchinson, S. Beuermann, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38, 1700105.

Posterpräsentationen:

Juni 2018 | Fluoropolymers, Denver

Mai 2017 | Frontiers in Polymer Science, Sevilla

Mai 2017 | Reaktionstechnik, Würzburg

Mai 2016 | Polymer Reaction Engineering, Hamburg

6.2 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADONA	4,8-Dioxa-3 <i>H</i> -perfluorononanoat
APS	Ammoniumperoxodisulfat
aq	in Wasser gelöst
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
<i>b</i>	Streulängendichte
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
<i>c</i>	Konzentration
C_{ex}	Transferkonstante für I-Transfer ausgehend von der -CH ₂ -I Endgruppe
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
CRP	kontrolliert radikalische Polymerisation
CSP	Kern/Schale-Partikel
CTA	Kettentransferreagenz
C_{tr}	Transferkonstante für I-Transfer ausgehend von der -CF ₂ -I Endgruppe
D	tote Polymerkette
<i>D</i>	Dispersität
DLS	Dynamischen Lichtstreuung
DMAc	Dimethylacetamid
DME	Dimethylether
DMF	Dimethylformamid
<i>DP_n</i>	Polymerisationsgrad
DSC	dynamischen Differenzkalorimetrie
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
FEP	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscop
FRP	Freie radikalische Polymerisation
f_{rot}	Drehzahl

FT-IR	Fourier–Transform–Infrarotspektroskopie
GPC	Gel-Permeationschromatographie
HFP	Hexafluorpropylen
HTC	High-Temperature Conversion
ITP	Iod-Transfer Polymerisation
k_d	Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten
k_i	Geschwindigkeitskoeffizient für die Initiierung durch ein Initiatorradikal
$k_{i,sol}$	Geschwindigkeitskoeffizient für die Initiierung durch ein Lösungsmittelsradikal
kMC	kinetische Monte Carlo
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
KPS	Kaliumperoxodisulfat
$k_{t,c}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für die Disproportionierung
$k_{t,d}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für die Kombination
$k_{tr,mon}$	Transfergeschwindigkeitskoeffizient für den Transfer zum Monomer
$k_{tr,sol}$	Transfergeschwindigkeitskoeffizient für den Transfer zum Lösungsmittel
L	Länge
LCB	Langkettenverzweigung
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
M	Monomer
M	Molmasse
\vec{M}	Rührerdrehmoment
M_n	zahlenmittlere Molmasse
MC	Monte Carlo
MCR	Mid-Chain Radikal
MWD	Molmassenverteilung
n	Stoffmenge
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
p	Druck

PA 6	Poly(amid) 6
PE-HD	Hart-Poly(ethylen),
PGMA	Poly(glycidylmethacrylat)
PMA	Poly(methylacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
Pn^\bullet	Makroradikal der Kettenlänge n
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
p_{Transfer}	Transferwahrscheinlichkeit
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVC-U	Hart-Poly(vinylchlorid)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
PVF	Poly(vinylfluorid)
q	Streuvektor
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization
r_c	Kernradius
r_h	hydrodynamischer Radius
RDRP	Reversible Deactivation Radical Polymerization
S	Solvent
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuungs-Messungen
SCB	Kurzkettenverzweigung
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE	Tetrafluorethylen
T_g	Glasübergangstemperatur
UV	Ultraviolett
VDF	Vinylidenfluorid
vgl.	vergleiche
w_i	Feststoffgehalt
XRD	Röntgendiffraktometrie

Δ	Hüllendicke
θ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
ϕ	Volumenanteil

6.3 Literatur

- 1 T. Soulestin, V. Ladmiral, F. D. Dos Santos, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 72, 16.
- 2 B. Ameduri, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 18830.
- 3 G. K. Kostov, L. Sauguet, B. Ameduri, H. Kaspar, T. Ziplies, K. Hintzer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 3964.
- 4 B. Ameduri, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6632.
- 5 T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 210, 315.
- 6 <https://www.rct-online.de/de/HmswGlossar/detail/id/20> (04.01.2018)
- 7 <https://www.adhesivesmag.com/articles/85374-an-overview-of-emulsion-polymers-used-in-the-adhesives-industry> (04.01.2019)
- 8 https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/fluor-polymer-market497.html?gclid=CjwKCAjwhLHaBRAGEiwAHCgG3pF5a2VSZX154xSiTO7cWuN6bGhnae4-LIzNsXvkH5un4akl1BPaTRoCzI4QAvD_BwE (17.01.2019)
- 9 T. Ichida, Y. Homoto, WO 2003/074456, **2009**.
- 10 I. J. Van der Walt, A. T. Grunenberg, J. T. Nel, WO 2007/063462, **2007**.
- 11 K. Hintzer, G. Kämpf, T. Kolbeck, T. Ziplies, M. Willert-Porada, T. Gerdes, A. Schmidt-Rodenkirchen, EP 2346801, **2009**.
- 12 B. Ameduri, H. Sawada (Hrsg.), *Fluorinated Polymers, Polymer Chemistry Series*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**.
- 13 S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 191.
- 14 G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevir, Amsterdam, Oxford, **2006**.
- 15 R. G. Gilbert, *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*, Academic, London, **1995**.
- 16 D. Meimaroglou, C. Kiparissides, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5820.
- 17 D. Yan, W.-J. Wang, S. Zhu, *Polymer*, **1999**, 40, 1737.
- 18 L. Hedhli, N. Mekhilef, S. Moyses, R. H. Lewis, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2011.
- 19 A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules*, **2007**, 40, 8631.
- 20 M. Drache, B. Hosemann, T. Laba, S. Beuermann, *Macromol. Theory Simul.*, **2015**, 24, 301.

-
- 21 H. Tobita, *Macromol. Theory Simul.*, **2014**, 23, 477.
- 22 R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5098.
- 23 T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 7585.
- 24 M. Buback, P. Hesse, I. Lacík, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 2049.
- 25 J. Barth, W. Meiser, M. Buback, *Macromolecules*, **2012**, 45, 1339.
- 26 E. Mavrouidakis, D. Cuccato, M. Dossi, G. Comino, D. Moscatelli, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 238.
- 27 O. Monyatsi, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromolecules*, **2014**, 47, 8145.
- 28 A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, *Pure. Appl. Chem.*, **2009**, 82, 483.
- 29 Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2071.
- 30 K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921.
- 31 J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3661.
- 32 C. Boyer, D. Valade, P. Lacroix-Desmazes, B. Ameduri, B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 5763.
- 33 G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 3936.
- 34 M. Tatamoto, Y. Yutani, K. Fujiwara, EP 272698, **1988**.
- 35 M. Tatamoto, T. Suzuki, M. Tomoda, Y. Furukawa, Y. Ueta, DE2815187, **1978**.
- 36 M. Tatamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **1992**, 49, 765.
- 37 M. Tatamoto, T. Nakagawa, Japanese Patent 61049327, **1986**.
- 38 S. G. Gaynor, J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8051.
- 39 S. G. Gaynor, J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **1995**, 36, 467.
- 40 A. H. E. Mueller, D. Yan, G. Litvinenko, R. Zhuang, H. Dong, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7335.
- 41 M. C. Iovu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9346.
- 42 C. Boyer, D. Valade, L. Sauguet, B. Ameduri, B. Boutevin, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10353.
- 43 F. Brandl, M. Drache, S. Beuermann, *Polymers*, **2018**, 10, 1008.

-
- 44 S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer*, **2007**, 48, 6965.
- 45 C. S. Chern, *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 443.
- 46 A. van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, Blackwell Pub., Oxford, Ames, Iowa, **2005**.
- 47 M. Okubo, *Polymer Particles*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, **2005**.
- 48 G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Sci.*, **1983**, 21, 269.
- 49 F. Yilmaz (Hrsg.), *Polymer Science*, InTech, Rijeka, Croatia, **2013**.
- 50 A. D. S. Gomes, *Polymerization*, InTech, Rijeka, Croatia, **2012**.
- 51 W.-H. Li, H. D. H. Stöver, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4354–4360.
- 52 R. A. Ramli, W. A. Laftah, S. Hashim, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 15543.
- 53 M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 7540.
- 54 S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2064.
- 55 A. K. Khan, B. C. Ray, S. K. Dolui, *Prog. Org. Coat.*, **2008**, 62, 65.
- 56 L. J. Hughes, G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, 5, 580.
- 57 N. Durand, P. Gaveau, G. Silly, B. Ameduri, B. Boutevin, *Macromolecules*, **2011**, 44, 6249.
- 58 N. Durand, B. Boutevin, G. Silly, B. Ameduri, *Macromolecules*, **2011**, 44, 8487.
- 59 M. Pan, L. Yang, J. Wang, S. Tang, G. Zhong, R. Su, M. K. Sen, M. K. Endoh, T. Koga, L. Zhu, *Macromolecules*, **2014**, 47, 2632.
- 60 W. Yan, M. Pan, J. Yuan, G. Liu, L. Cui, G. Zhang, L. Zhu, *Polymer*, **2017**, 122, 139.
- 61 M. Pan, L. Yang, B. Guan, M. Lu, G. Zhong, L. Zhu, *Soft Matter*, **2011**, 7, 11187.
- 62 A. Lovinger, D. Reed, *Macromolecules*, **1980**, 13, 989.
- 63 R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Polym. J.*, **1972**, 3, 591.
- 64 P. Martins, A. Lasheras, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, I. Orue, S. Lanceros-Mendez, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44, 495303.
- 65 P. Martins, X. Moya, L. C. Phillips, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur, S. Lanceros-Mendez, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44, 482001.
- 66 C. Muralidhar, P. Pillai, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 323.
- 67 M. Sharma, J. K. Quamara, A. Gaur, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2018**, 29, 10875.

-
- 68 F. Bai, G. Chen, M. Nie, Q. Wang, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 54171.
- 69 N. Golzari, J. Adams, S. Beuermann, *Polymers*, **2017**, 9, 306.
- 70 K. Koga, H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, **1986**, 59, 2142.
- 71 H. S. Nalwa, M. Dekker, *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*, Crc Press Inc, New York, **1995**.
- 72 Y. Li, G. Zhang, S. Song, H. Xu, M. Pan, G.-J. Zhong, *Polymers*, **2017**, 9, 448.
- 73 D. Yang, H. Xu, W. Yu, J. Wang, X. Gong, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2017**, 28, 13006.
- 74 T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, **1975**, 8, 909.
- 75 C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, *Macromolecules*, **1988**, 21, 2988.
- 76 N. Badi, R. Mekala, S. Khasim, A. S. Roy, A. Ignatiev, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**, 29, 10593.
- 77 T. Chen, Q. Tang, B. Wang, Y. Li, L. Liu, *Mater. Lett.*, **2015**, 159, 413.
- 78 D. Mondal, A. L. Gayen, B. K. Paul, P. Bandyopadhyay, D. Bera, D. S. Bhar, K. Das, P. Nandy, S. Das, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**, 321, 651.
- 79 L. Xie, X. Huang, K. Yang, S. Li, P. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 5244.
- 80 T. Chen, B. Liu, *Mater. Lett.*, **2018**, 210, 165.
- 81 M. S. Sebastian, A. Larrea, R. Gonçalves, T. Alejo, J. L. Vilas, V. Sebastian, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 113007.
- 82 M.-A. Parsa, *Dissertation*, Queen's University, **2014**.
- 83 D. T. Gillespie, *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81, 2340.
- 84 A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, A. L. Alberton, *Macromol. React. Eng.*, **2015**, 9, 141.
- 85 N. Ballard, S. Hamzehlou, J. M. Asua, *Macromolecules*, **2016**, 49, 5418.
- 86 Y. W. Marien, P. H. M. Van Steenberge, C. Barner-Kowollik, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, D. R. D'hooge, *Macromolecules*, **2017**, 50, 1371.
- 87 L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromol. Theory Simul.*, **2011**, 20, 191.
- 88 H. Gao, I. A. Konstantinov, S. G. Arturoc, L. J. Broadbelt, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 327, 906.
- 89 M. Drache, K. Brandl, R. Reinhardt, S. Beuermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 10796.
- 90 S. Hamzehlou, Y. Reyes, J. R. Leiza, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 53, 8996.

-
- 91 D. R. D’hooge, P. H. M. Van Steenberge, P. Derboven, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 7081.
- 92 S. K. Fierens, P. H. M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, D. R. D’hooge, *AIChE J.*, **2017**, 63, 4971.
- 93 L. Wang, L. J. Broadbelt, *Theory Simul.*, **2011**, 20, 54.
- 94 L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromolecules*, **2009**, 42, 7961.
- 95 M. Drache, G. Drache, *Approach Polymers*, **2012**, 4, 1416.
- 96 S. K. Fierens, P. H. M. Van Steenberge, F. Vermeire, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, D. R. D’hooge, *AIChE J.*, **2018**, 64, 2545.
- 97 M. Drache, G. Schmidt-Naake, M. Buback, P. Vana, *Polymer*, **2005**, 46, 8483.
- 98 H. Chaffey-Millar, D. Stewart, M. M. T. Chakravarty, G. Keller, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Theory Simul.*, **2007**, 16, 575.
- 99 N. De Rybel, P. H. M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, C. Barner-Kowollik, D. R. D’hooge, G. B. Marin, *Macromol. Theory Simul.*, **2017**, 26, 1600048.
- 100 E. Pintos, C. Sarmoria, A. Brandolin, M. Asteasuain, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55, 8534.
- 101 E. Mastan, X. Li, S. Zhu, *Prog. Polym. Sci.*, **2015**, 45, 71.
- 102 F. Brandl, S. Beuermann, *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, 90, 372.
- 103 R. J. Houwink, *Prakt. Chem.*, **1940**, 157, 15.
- 104 R. Siegmann, M. Drache, S. Beuermann, *J. Fluorine Chem.*, **2014**, 159, 48.
- 105 A. Bergmann, D. Orthaber, G. Scherf, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 869.
- 106 D. Orthaber, A. Bergmann, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 218.
- 107 I. Bressler, J. Kohlbrecher, A. F. Thünemann, *J. Appl. Cryst.*, **2015**, 48, 1587.
- 108 F. Brandl, *Masterarbeit*, TU Clausthal, **2016**.
- 109 W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 1428.
- 110 W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, 217.
- 111 P. Lacroix-Desmazes, R. Severac, B. Boutevin, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6299.
- 112 P. Lacroix-Desmazes, A.-M. Villa-Hernandez, D. Rayeroux in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky), American Chemical Society, Washington, DC, **2012**.
- 113 P. Lacroix-Desmazes, J. Tonnar, B. Boutevin, *Macromol. Symp.*, **2007**, 248, 150.
- 114 H. G. Oh, H. Shin, H. Jung, B. H. Lee, S. Choe, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 353, 459.

-
- 115 github.com/shhyang/simbats/blob/master/MersenneTwister.h (20.07.2018)
- 116 M. Matsumoto, T. Nishimura, *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, **1998**, 8, 3.
- 117 S. Banerjee, S. Zaghloul, A. Alaaeddine, B. Ameduri, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 6099.
- 118 A. D. Asandei, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 2244.
- 119 M. Guerre, S. M. W. Rahaman, B. Ameduri, R. Poli, V. Ladmiral, *Macromolecules*, **2016**, 49, 5386.
- 120 A. Goto, K. Ohno, T. Fukuda, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2809.
- 121 R. Ran, Z. Chen, X. L. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111, 2011.
- 122 R. Sander, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, 15, 4399.
- 123 S. Pabisch, B. Feichtenschlager, G. Kickelbick, H. Peterlik, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 521, 91.
- 124 R. Brydson, A. Brown, C. Hodges, P. Abellan, N. Hondow, *J. Microsc.*, **2015**, 260, 238.
- 125 S. Bhattacharjee, *J. Control. Release*, **2016**, 235, 337.
- 126 P. Bartlett, R. H.A. Ottewill, *Crystal*, **1992**, 96, 3306.
- 127 Y. Li, G. Zhang, S. Song, H. Xu, M. Pan, G.-J. Zhong, *Polymers*, **2017**, 9, 448.
- 128 T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, **1975**, 8, 909.
- 129 P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 683
- 130 A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **1982**, 15, 40.
- 131 R. Gregorio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100, 3272.
- 132 F. Brandl, A. F. Thünemann, S. Beuermann, *Polym. Chem.*, **2018**, 9, 5359.

ANHANG

Inhalt

A1 Kinetische Monte Carlo Simulation der ITP	ii
A1.1 Reaktionsschema	ii
A1.2 Betrachtung der Güte der bestimmten Transferkonstanten	v
A2 Versuchsübersicht	vi

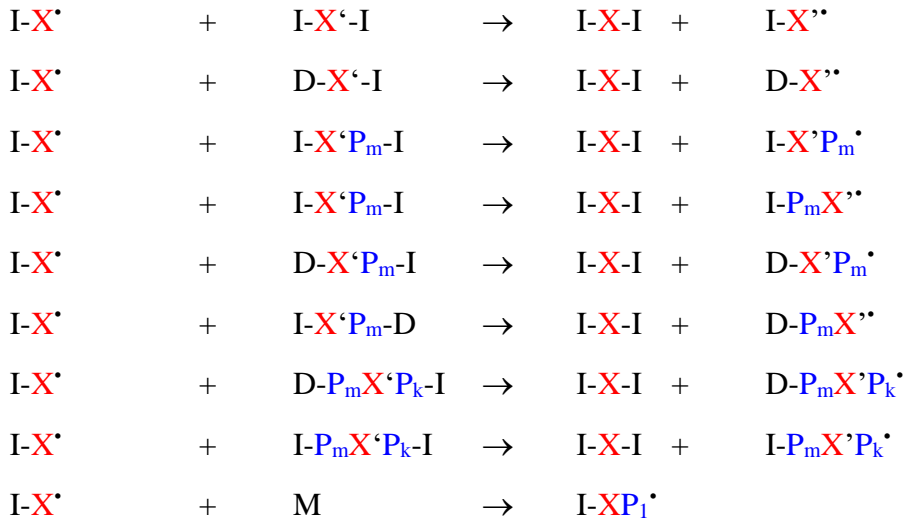
A1 Kinetische Monte Carlo Simulation der ITP

A1.1 Reaktionsschema

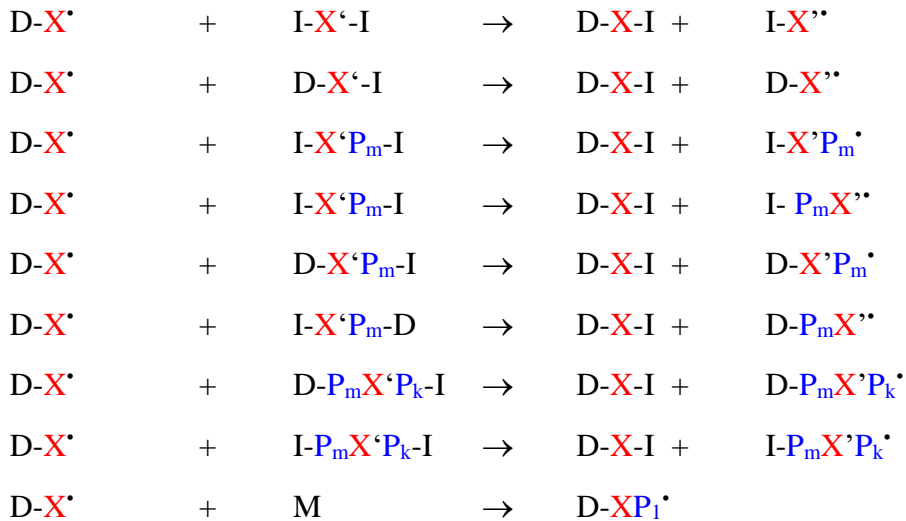
Im kMC-Modell enthaltene Transfer- und Wachstumsreaktionen

Mit: I-: Iod Endgruppe; D-: irreversibel deaktivierte Endgruppe; X, X': C₄F₈

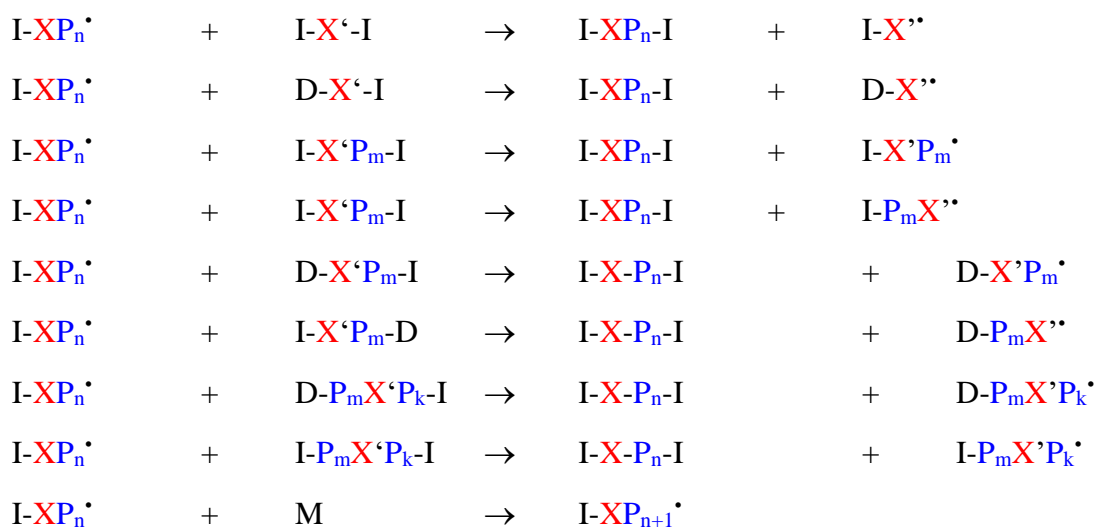
Reaktionen von I-X'



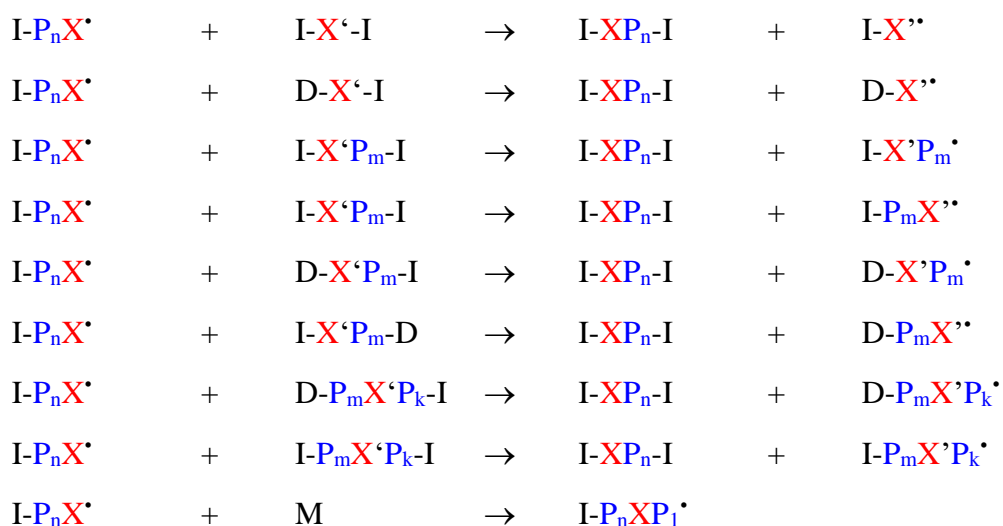
Reaktionen von D-X'



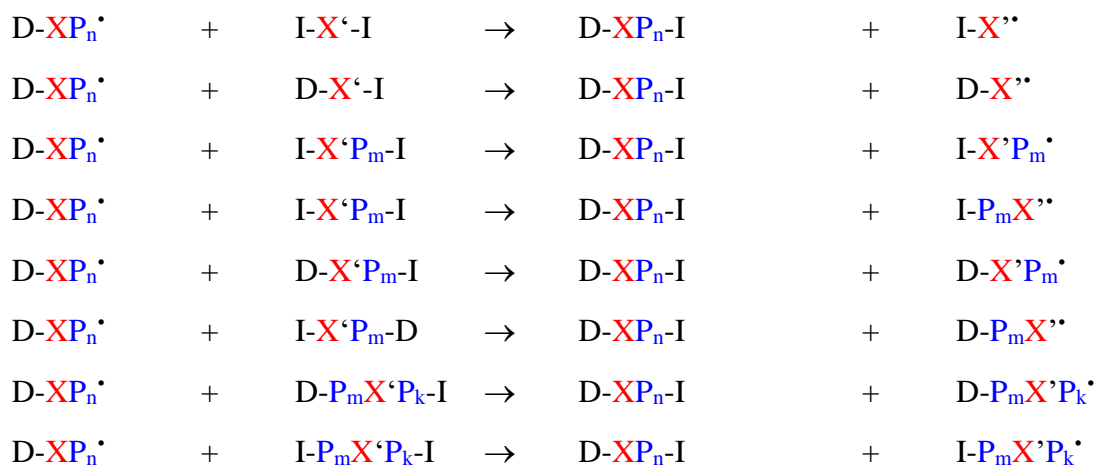
Reaktionen von I-XP_n·

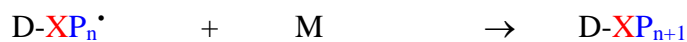


Reaktionen von I-P_nX[•]

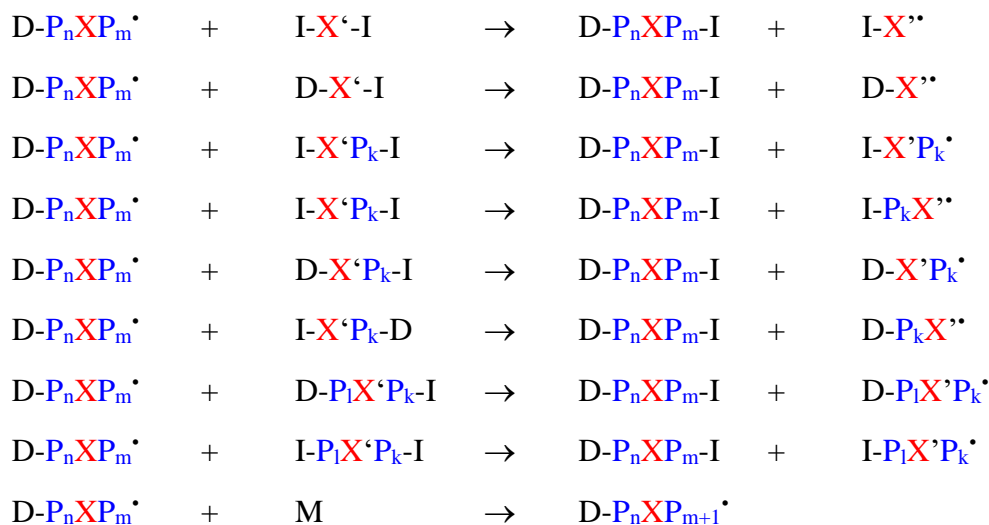


Reaktionen von D-P_nX[•]

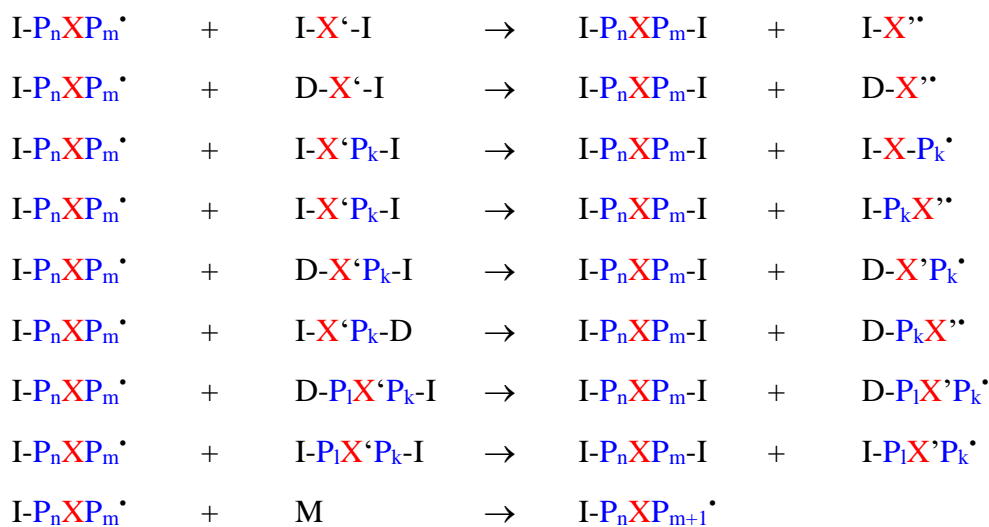




Reaktionen von D-P_nXP_m[•]



Reaktionen von I-P_nX P_m[•]



A1.2 Betrachtung der Güte der bestimmten Transferkonstanten

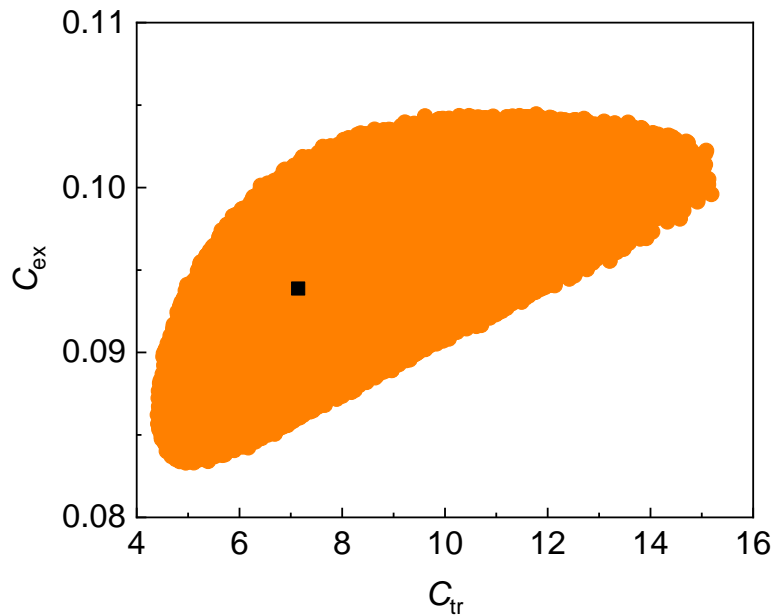


Abbildung i: Konfidenzintervall für die Parameter C_{tr} und C_{ex} sowie die optimalen Parameter (schwarz)

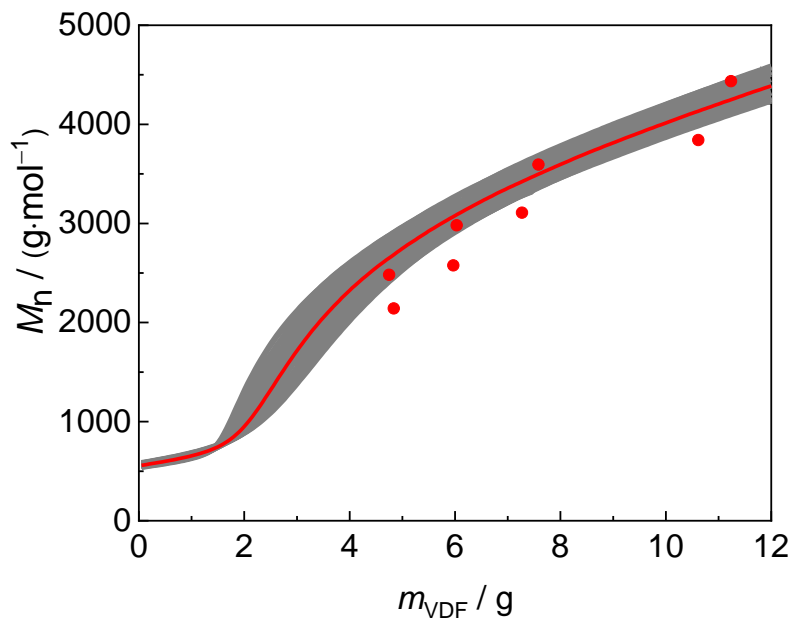


Abbildung ii: Sensitivität der Parameter C_{tr} und C_{ex} . Die rote Linie zeigt die Simulationsergebnisse mit den optimalen Werten und die roten Punkte experimentelle Ergebnisse (20 bar, 7.5 mmol I-C₄F₈-I). Der graue Bereich repräsentiert Simulationen die mit 16 anderen Datenpunkten die innerhalb des Konfidenzintervall liegen, durchgeführt wurden. Es wird gezeigt, dass alle Datenpunkte zu einer guten Beschreibung der Experimente führen.

A2 Versuchsübersicht

Tabelle i: Polymerisationsbedingungen und Ansätze zur Optimierung der Reaktion hinsichtlich der Molmassenkontrolle und des Feststoffgehalts unter Verwendung von I-C₄F₈-I als CTA zur Herstellung stabiler Emulsionen

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-1	75	15	350	0.0112	1.38	8.80
PVDF-2	75	15	300	0.0121	1.38	8.80
PVDF-3	75	15	300	0.0121	1.38	8.80
PVDF-4	75	15	250	0.0121	1.38	8.80
PVDF-5	75	15	350	0.0121	1.38	8.80
PVDF-6	75	15	300	0.0121	1.38	8.80
PVDF-7	75	15	300	0.0121	1.38	7.92
PVDF-8	75	15	300	0.0121	1.38	7.04
PVDF-9	75	15	300	0.0121	1.38	6.16
PVDF-10	75	15	300	0.0121	1.38	8.90
PVDF-11	75	15	300	0.0121	1.38	10.60
PVDF-12	75	15	300	0.0121	1.38	11.40
PVDF-13	75	15	300	0.0121	1.38	11.40
PVDF-14	75	15	350	0.0121	1.38	8.80
PVDF-15	75	15	450	0.0060	1.38	8.80
PVDF-16	75	15	400	0.0030	1.38	8.80
PVDF-17	80	15	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-18	75	15	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-19	75	15	400	0.0030	1.38	8.80
PVDF-20	75	15	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-21	75	15	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-22	75	15	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-23	75	15	400	0.0030	1.38	8.80
PVDF-24	75	15	400	0.0030	1.38	8.80
PVDF-25	75	20	400	0.0030	1.38	8.80
PVDF-26	75	20	400	0.0060	1.38	8.80
PVDF-27	75	20	400	0.0121	1.38	8.80
PVDF-28	75	20	400	0.0242	1.38	8.80
PVDF-29	75	15	415	0.0030	1.38	8.80
PVDF-30	75	15	415	0.0060	1.38	8.80
PVDF-31	75	15	415	0.0121	1.38	8.80
PVDF-32	75	15	415	0.0242	1.38	8.80
PVDF-33	75	15	415	0.0000	1.38	7.03
PVDF-34	75	20	415	0.0218	1.38	0.00
PVDF-35	75	25	415	0.0060	1.38	8.80
PVDF-36	75	25	400	0.0060	1.38	8.80
PVDF-37	75	25	350	0.0030	1.38	8.80

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	C_{CTA} mmol·L ⁻¹	$C_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$C_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-60	75	20	415	0.0242	1.38	8.80
PVDF-61	75	20	415	0.0060	1.38	8.80
PVDF-62	75	20	415	0.0121	1.38	8.80
PVDF-65	75	20	415	0.0302	2x1.38	8.80
PVDF-73	75	20	415	0.0030	1.38	8.80
PVDF-74	75	20	390	0.0030	1.38	8.80
PVDF-75	75	20	350/375/300	0.0030	1.38	8.80
PVDF-76	75	20	390/300	0.0061	1.38	8.80
PVDF-77	75	20	415	0.0061	1.38	8.80
PVDF-78	75	20	415	0.0061	1.38	8.80
PVDF-79	75	20	415	0.0061	1.38	8.80
PVDF-80	75	20	350	0.0122	1.38	8.8
PVDF-81	75	20	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-82	75	20	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-83	75	50	415	0.0074	1.65	8.8
PVDF-84	75	20	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-85	75	20	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-86	80	13.5	450	0.0970	1.38	8.8
PVDF-87	75	17.5	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-88	75	17.5	350	0.0050	1.38	8.8
PVDF-89	75	17.5	450	0.0024	1.38	8.8
PVDF-90	75	17.5	450	0.0008	1.38	8.8
PVDF-91	75	17.5	400	0.0012	1.38	8.8
PVDF-92	75	17.5	375	0.0018	1.38	8.8
PVDF-93	75	17.5	375	0.0018	1.38	8.8
PVDF-94	75	17.5	350	0.0061	1.38	8.8
PVDF-95	75	25	350	0.0061	1.38	8.8
PVDF-96	75	20	350	0.0061	1.38	8.8
PVDF-97	75	15	350	0.0061	1.38	8.8
PVDF-98	75	20	300	0.0061	1.38	8.8
PVDF-109	75	20	300	0.0061	1.38	11.44
PVDF-110	75	20	300	0.0061	1.38	6.77
PVDF-111	75	20	300	0.0061	1.38	10.56
PVDF-112	75	20	300	0.0061	1.38	7.04
PVDF-117	75	20	300	0.0120	1.38	10.12
PVDF-118	75	20	300	0.0120	1.38	11.44
PVDF-119	75	20	300	0.0120	1.38	7.48
PVDF-120	75	20	300	0.0120	1.38	6.16
PVDF-121	75	15	375	0.0327	1.38	8.8
PVDF-122	80	15	375	0.0401	1.38	8.8

Tabelle ii: Polymerisationsbedingungen und Ansätze zur Optimierung der Reaktion hinsichtlich der Molmassenkontrolle und des Feststoffgehalts unter Verwendung von C₆F₁₃-I als CTA zur Herstellung stabiler Emulsionen

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-39	75	15	415	0.0109	1.38	8.80
PVDF-40	75	15	415	0.0218	1.38	8.80
PVDF-41	75	15	415	0.0436	1.38	8.80
PVDF-42	75	15	415	0.0055	1.38	8.80
PVDF-43	75	20	415	0.0218	1.38	8.80
PVDF-44	75	20	415	0.0436	1.38	8.80
PVDF-45	75	20	415	0.0109	1.38	8.80
PVDF-49	75	15	415	0.0873	1.38	8.80
PVDF-68	75	20	415	0.0327	1.38	8.80
PVDF-69	75	20	415	0.0109	1.38	8.80
PVDF-70	75	20	415	0.0055	1.38	8.80
PVDF-71	75	20	415	0.0218	1.38	8.80
PVDF-83	75	50	415	0.0839	1.38	8.80
PVDF-86	80	13.5	450	0.0987	1.656	8.80
PVDF-113	75	20	350	0.0109	1.38	8.80
PVDF-114	75	15	350	0.0109	1.38	8.80
PVDF-115	75	17.5	350	0.0109	1.38	8.80
PVDF-116	75	25	350	0.0109	1.38	8.80

Tabelle iii: Versuchsbedingungen zum Test von Essigsäureethylester als CTA

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-46	75	20	415	0.0218	1.38	8.80
PVDF-47	75	20	415	0.0436	1.38	8.80
PVDF-48	75	20	415	0.0436	1.38	8.80
PVDF-50	75	20	415	0.0218	1.38	8.80
PVDF-51	75	20	415	0.0109	1.38	8.80
PVDF-52	75	20	415	2*0.011	1.38	8.80
PVDF-53	75	20	415	0.0450	1.38	8.80
PVDF-54	75	20	415	0.0278	1.38	8.80
PVDF-55	75	20	415	0.0139	1.38	8.80
PVDF-56	75	20	415	0.04165	1.38	8.80
PVDF-57	75	20	415	0.05553	1.38	8.80
PVDF-67	75	20	415	0.04375	1.38	8.80
PVDF-72	75	20	415	0.02182	1.38	8.80

Tabelle iv: Versuchsbedingungen zum Test von Dimethylether (DME) als CTA

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	m_{CTA} g	$m_{\text{Initiator}}$ g	$c_{\text{Emulgator}}$ g·L ⁻¹
PVDF-58	75	20	415	unklar	1.38	8.80
PVDF-59	75	20	415	unklar	1.38	8.80
PVDF-103	75	20	350	unklar	1.38	8.80
PVDF-104	75	20	350	unklar	3x2	8.80
PVDF-105	75	20	350	7.8	3x3.03	8.80
PVDF-106	80	25	350	12.6	3x3.03	8.80
PVDF-108	80	20	350	20.8	5x4	8.80
PVDF-124	75	25	375	6.1	2+4	8.80
PVDF-126	75	20	300	2.4	2	8.80

Tabelle v: Test von Iodoform (CH-I₃) als CTA

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·l ⁻¹	$m_{\text{Initiator}}$ g	$c_{\text{Emulgator}}$ g·L ⁻¹
PVDF-89	75	17.5	450	0.00272	1.38	8.8
PVDF-90	75	17.5	450	0.00091	1.38	8.8
PVDF-91	75	17.5	400	0.00136	1.38	8.8
PVDF-92	75	17.5	375	0.00204	1.38	8.8
PVDF-93	75	17.5	375	0.00204	1.38	8.8
PVDF-100	90	25	300	0.00204	1.38	8.8

Tabelle vi: Polymerisationsbedingungen zur RITP von VDF

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{\text{Initiator}}$ g·L ⁻¹	$c_{\text{Emulgator}}$ g·L ⁻¹
PVDF-63	75	20	415	0.00286	1.38	8.8
PVDF-64	75	20	415	0.00286	1.82	8.8
PVDF-66	75	20	415	0.00358	1.38	8.8

Tabelle vii: Reaktionen zur weiteren Verbesserung der Molmassenverteilung durch die ITP ausgehend von den Erkenntnissen aus Tabelle i; CTA: I-C₄F₈-I;
*Verwendung von KPS anstelle von APS als Initiator

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-127	75	20	350	0.006	0.69	8.80
PVDF-128	75	20	250	0.024	0.69	8.80
PVDF-129	75	20	250	0.012	0.69	8.80
PVDF-130	75	20	125	0.012	1.38	8.80
PVDF-131	75	20	250	0.012	1.38	8.80
PVDF-132	75	20	375	0.012	1.38	8.80
PVDF-133	75	20	315	0.012	1.38	8.80
PVDF-134	75	20	250	0.012	0.52	8.80
PVDF-135	75	20	250	0.012	0.34	8.80
PVDF-136	75	20	250	0.012	1.03	8.80
PVDF-137	75	20	250	0.012	0.86	8.80
PVDF-138	75	20	250	0.0122	1.38	8.80
PVDF-139	75	20	250	0.0122	0.34	8.80
PVDF-140	75	20	250	0.0122	1.03	8.80
PVDF-141	75	20	250	0.0061	0.34	8.80
PVDF-142	75	20	250	0.0061	0.52	8.80
PVDF-143	75	20	250	0.0061	1.38	8.80
PVDF-144	75	20	250	0.0061	1.38	8.80
PVDF-145	75	20	250	0.0061	1.03	8.80
PVDF-146	75	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-147	75	20	250	0.0304	0.69	8.80
PVDF-149	80	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-150	90	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-151	70	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-152	60	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-153	100	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-154	75	20	250	0.0061	0.79*	8.80
PVDF-155	75	20	250	0.0122	0.79*	8.80
PVDF-156	75	20	250	0.0244	0.79*	8.80
PVDF-157	75	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-158	75	20	250	0.0061	0.69	8.80
PVDF-159	75	20	250	0.0122	0.69	8.80
PVDF-160	75	20	250	0.0122	0.69	8.80
PVDF-161	75	20	250	0.0244	0.69	8.80
PVDF-162	75	20	250	0.0244	0.69	8.80
PVDF-163	75	15	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-164	75	15	275	0.0244	0.69	8.80
PVDF-165	75	15	275	0.0061	0.69	8.80

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-167	75	10	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-168	75	25	250	0.0122	0.69	8.80
PVDF-169	75	30	250	0.0122	0.69	8.80
PVDF-170	75	20	250	0.0122	0.69	8.80
PVDF-171	75	15	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-172	75	10-30	275	0.0122	0.69	8.80

Tabelle viii: Reaktionen zur weiteren Verbesserung der Molmassenverteilung durch die ITP ausgehend von den Erkenntnissen aus Tabelle ii; CTA: C₆F₁₃-I

Polymer	T °C	p bar	U min ⁻¹	c_{CTA} mmol·L ⁻¹	$c_{Initiator}$ g·L ⁻¹	$c_{Emulgator}$ g·L ⁻¹
PVDF-148	75	20	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-173	75	20	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-174	75	20	275	0.0061	0.69	8.80
PVDF-175	75	20	275	0.0487	0.69	8.80
PVDF-176	75	20	275	0.0244	0.69	8.80
PVDF-177	75	10-30	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-178	75	10-30	275	0.0244	0.69	8.80
PVDF-179	75	10-30	275	0.0122	0.69	8.80
PVDF-180	75	10-30	275	0.0244	0.69	8.80

Tabelle ix: Polymerisationsbedingungen und Ansätze für die Synthese der Kern/Schale-Partikel. Temperatur und Druck betragen bei allen Polymerisationen: $T = 75$ °C und $p = 25$ bar. Die Rührgeschwindigkeit wurde während der Polymerisation stufenweise verringert. Der Initiator wurde in Abhängigkeit der VDF-Polymerisationsgeschwindigkeit nachdosiert.

Polymer	Kern- monomer	$m_{Kernmonomer}$ g	U min ⁻¹	m_{Ini} g·L ⁻¹	m_{VDF} g
PMMA-PVDF-30	MMA	15	600-400-250	4	80
PMMA-PVDF-31	MMA	5	600-400-250	4	200
PGMA-PVDF-4	GMA	20	500-375	3+3+3	100
PGMA-PVDF-6	GMA	7.5	500-300	4+2.5	150
PMA-PVDF-1	MA	7.5	600-350-250	4	150
PMA-PVDF-2	MA	15	600-350-250	4+2	100